

THESES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention

du titre d'Ingénieur-Docteur

par

Bernard THIRIET

Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE CINETIQUE
DE L'OXYCHLORURATION CATALYTIQUE DU PROPYLENE
EN LIT FIXE**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 23 Février 1963 devant la commission d'examen

MM. R. PARIS

Président

J. COLONGE

J. MERLIN

K. SCHOENEMANN

} Membres du Jury

THESES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention

du titre d'Ingénieur-Docteur

par

Bernard THIRIET

Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE CINETIQUE DE L'OXYCHLORURATION CATALYTIQUE DU PROPYLENE EN LIT FIXE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 23 Février 1963 devant la commission d'examen

MM. R. PARIS

Président

J. COLONGE

J. MERLIN

K. SCHOENEMANN

} Membres du Jury



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, Henri GAUTHIER.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, EYRAUD Henri.

Doyen

M. BRACONNIER Jean

Assesseur.

M. N.....

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KÜHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
HAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOLDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie

MM. DUFAY Maurice
MERLIN
FRAISSE

Physique de l'atmosphère
Chimie Analytique
Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM. GAUME
PHILBERT
COHEN-ADAD
DEPAZ
FERON
LAFORGUE
DAVID Louis
GAUTHIER Jean
LEGAY
UZAN
CHENEVOY

Physique
Physique Nucléaire
Chimie
Physique Nucléaire
Mathématiques
Physique
Géologie générale
Chimie
Zoologie expérimentale S.P.C.N.
Physique S.P.C.N.
Géologie appliquée

Maîtres de Conférences

Mlle MAITROT
MM. CHANEL
ASCH
GINET
MAURY
MICHEL
Mme ERICSON
MM. GEVIN
PONASSE
MARTEL
CHERY
LEFEBVRE
d'INCAN
PERNET
Mlle GAUTHERON
MM. BERGEON
MATHIEU
LUBET
DUCET
ERBEIA
DESCOTES
PICARD

Physique
Psychophysiologie
Physique
Zoologie
Mathématiques
Minéralogie
Physique générale
Géologie générale
Mathématiques
Mécanique
Physique
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Chimie-Biologique
Physique C.S.U.
Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
Physiologie
Biologie végétale
Physique
Chimie Organique
Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET.

A MES MAITRES, ~~SEN~~ A

Hommage de respect et de profonde gratitude.

A MES PARENTS,

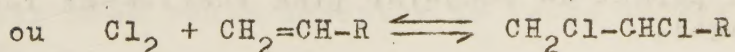
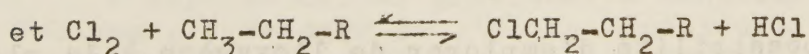
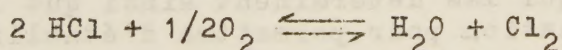
Témoignage affectueux et reconnaissant.

INTRODUCTION

Peu d'industries ont été autant bouleversées par le développement impétueux de la technique lors de ces dernières décades que la Chimie. Le jeu de la loi de l'offre et de la demande et celui de la concurrence ont conduit à toujours améliorer les procédés de fabrication et à abaisser les prix de revient ; par exemple fabrication en continu en tonnage important, utilisation toujours plus poussée de la catalyse... Se basant sur les études des transferts de chaleur, de matière et d'énergie et de la cinétique appliquée, le Génie Chimique s'est attaché à établir des méthodes rationnelles de calcul permettant de projeter des installations techniques industrielles avec une précision toujours meilleure, de calculer les conditions de marche optima d'un réacteur donné, de prévoir les rendements....

Un exemple de l'interdépendance de différents procédés de fabrication complémentaires nous est donné par les relations entre les industries des solvants chlorés et celle du chlorure de vinyle. L'industrie des solvants chlorés en pleine expansion conduit obligatoirement à des quantités d'acide chlorhydrique gazeux résiduaire importantes. Cet acide chlorhydrique résiduaire est réutilisé dans la fabrication du chlorure de vinyle à partir de l'acétylène. La demande des marchés tend à provoquer un déséquilibre des deux produits, si bien que l'on est amené à prévoir d'autres possibilités de résorption pour les excès futurs d'acide chlorhydrique.

Le procédé Deacon représenterait une possibilité d'utilisation intéressante si ce n'était son faible rendement et les difficultés que représente la séparation ou l'absorption du chlore libéré. La présence d'un catalyseur (en général à base de cuivre) est indispensable afin d'avoir une vitesse de réaction suffisamment élevée à des températures où l'équilibre thermodynamique soit encore favorable. On a eu alors l'idée de combiner ensemble en une seule étape la réaction Deacon et une réaction de consommation de chlore ; on parle alors de réactions d'oxychloruration. Par exemple :



La présence d'un corps accepteur de chlore déplace ainsi l'équilibre vers la droite et augmente la conversion maxima possible tout en simplifiant le problème de la séparation du chlore. Des conversions de 98 % et plus en acide chlorhydrique sont alors possibles. La première réaction de ce type réalisée à l'échelle industrielle fut l'oxychloruration du benzène selon le procédé Raschig. Dans une première étape, le benzène réagit avec de l'acide chlorhydrique, aqueux et de l'air, en formant du chlorobenzène. Dans un deuxième temps, le chlorobenzène est hydrolysé en phénol et l'acide libéré est recyclé. Un tel procédé peut évidemment être utilisé avec d'autres corps accepteurs de chlore, des hydrocarbures aliphatiques saturés ou non.

Dans le cadre de l'étude des réactions de consommation de l'acide chlorhydrique gazeux, il a paru intéressant d'étudier la réaction d'oxychloruration du propylène avec de l'acide chlorhydrique, en utilisant comme catalyseur du chlorure de cuivre déposé sur de l'alumine en lit fixe.

Au cours du présent travail, on a étudié principalement les facteurs suivants :

- a) - influence de la température et des temps de séjour sur la conversion totale de l'acide chlorhydrique ;
- b) - répartition des profils de température dans la couche de catalyseur et amélioration de la technique expérimentale dans le but de travailler d'une manière aussi isotherme que possible ;
- c) - importance des réactions parallèles et des réactions de combustion et de pyrolyse ;
- d) - influence des excès d'air et de propylène sur les conversions ;
- e) - obtention des vitesses effectives de conversion et des facteurs qui les déterminent ainsi que leur corrélation en une équation pour permettre d'établir le projet d'un réacteur technique ;
- f) - possibilité d'employer de l'oxygène à la place d'air (ce qui permet de recycler plus facilement les gaz n'ayant pas réagi).

Ce travail est divisé en quatre chapîtres :

- Dans un premier chapitre, nous avons donné une rapide revue de l'ensemble des travaux réalisés jusqu'à ce jour sur l'oxychloruration et rappelons les deux méthodes expérimentales qui s'offrent à nous pour obtenir les diagrammes de conversion, ainsi que les différentes conditions auxquelles doivent satisfaire les essais cinétiques pour avoir une valeur réelle.
- Le deuxième chapitre traite de la stoechiométrie des réactions, des données thermodynamiques, ainsi que de l'appareillage, du catalyseur, de la partie analytique et de la partie expérimentale.
- Les résultats détaillés des séries d'essais dans lesquelles on a étudié l'influence des différents paramètres font l'objet du chapitre III.
- Le chapitre IV est consacré à l'établissement d'une formule empirique de la vitesse de la réaction principale, ainsi qu'à la vérification de cette formule.

Le présent travail a été effectué dans les Laboratoires de l'"Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule, Darmstadt" sous la direction bienveillante de Monsieur le Professeur Dr. K. Schoenemann. Qu'il me soit permis ici de témoigner à mon maître de mes sentiments de profonde gratitude pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'attention constante avec laquelle il a suivi et guidé mes travaux.

Je tiens également à adresser toute ma reconnaissance à la direction de la Compagnie Pechiney, et tout spécialement à Monsieur le Professeur Pâris, pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée et l'appui technique dont la Société a bien voulu me faire profiter.

J'exprime ici ma gratitude à Monsieur le Professeur Collonge, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, et à Monsieur le Professeur Merlin d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon Jury de Thèse.

C H A P I T R E I

GENERALITES SUR L'OXYCHLORURATION ET SUR LA CINETIQUE

EN PHASE HETEROGENE

A/ - Recherches antérieures sur les procédés d'oxychloruration.

Les applications du procédé Deacon à l'oxychloruration furent restreintes tant que l'on ne disposa pas de catalyseurs suffisamment actifs autorisant une température de marche assez modérée pour éviter les réactions de pyrolyse.

La mise au point de catalyseurs obtenus par coprécipitation d'hydroxyde de cuivre et d'aluminium, permit à Raschig et Prah1 de développer un procédé industriel d'oxychloruration du benzène, en utilisant de l'acide chlorhydrique et de l'air (16,17).

Lorsque l'on utilise des hydrocarbures saturés, l'oxychloruration conduit à un mélange de différents produits. L'hydrocarbure, l'acide, l'air passent sur un catalyseur (à base de cuivre) en continu ou alterné, à des températures variant de 200 à 550°C : la composition de la phase organique est fonction du rapport des réactifs. Les produits sont séparés et, pour faciliter le recyclage, on utilisera au mieux l'oxygène pur (7, 11, 22, 23,2, 28, 29, 30, 36).

C'est ainsi que Reynolds (21) a chloré de l'éthane sur un gel de silice en lit fluide. A 380°C et sur 526 gr. de catalyseur, avec les débits suivants : C_2H_6 0,62 l./min, HCl 0,62 l./min, air 2,95 l./min, il note un taux de conversion de l'acide égal à 80,7 %. La phase organique est composée de chlorure d'éthyle (35,5 %), de dichloréthane (21,4 %), de trichloréthane (16,2 %), de chlorure de vinyle (8,5 %), de chlorure d'éthylidène (8,6 %).

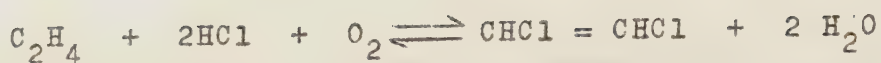
En général, la présence de catalyseur tel que Fe^{3+} , Cu^{2+} ... n'a pas une grande influence sur les vitesses relatives de chloruration substituante des atomes d'hydrogène reliés à des carbones primaires ou secondaires.

Dans le cas de l'oxychloruration de monocoléfines, nous aurons 4 réactions principales possibles.

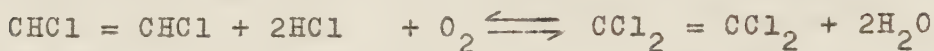
- a) - fixation normale de chlore sur la double liaison, conduisant dans notre cas au 1.2 dichloropropane.
- b) - Chloruration par addition d'acide chlorhydrique sur la double liaison selon la règle de Markownikow et conduisant dans le cas du propylène au chlorure d'isopropyle. La cinétique de cette réaction a été étudiée par Swabb (37) qui établit une équation de la vitesse et conclut à un mécanisme dans lequel la réaction de surface est déterminante.
- c) - Chloruration par substitution conduisant au chlorure d'allyle : on sait que cette réaction ne devient prépondérante qu'au-dessus de 350°C .
- d) - Pyrolyse et perchloruration du produit chloré 1.2. dichloropropane conduisant à un mélange de chlorure d'allyle, de 1. chloro-propène-1., de 2. chloropropène-1. Ces réactions ne deviennent importantes que vers $350-400^{\circ}$ (32).

La chloruration des monocoléfines est décrite dans différents brevets ne fournissant guère que des renseignements succincts.

Dans deux brevets, O. Cass (4) décrit l'halogénéation par l'acide chlorhydrique ou par l'acide bromhydrique de l'éthylène, du propylène et du butène. Le catalyseur utilisé est toujours un sel de cuivre déposé sur la pierre ponce, des gels de silice, de l'alumine. Les températures s'évaluent de 250° à 600° . Il signale la prédominance des réactions de substitution à haute température. Si cette dernière atteint des valeurs trop élevées, la conversion baisse alors du fait des réactions de pyrolyse et de combustion. Dans le cas de l'éthylène, pour des températures modérées, on obtient du 1.2. dichloréthane : pour des températures élevées, les réactions conduisent entre autre à la formation de dichloréthylène et de tétrachloréthylène.



Dans un deuxième groupe de brevets, O. Cass (5) étudie l'obtention d'hydrocarbures chlorés non saturés par oxychloruration sur un catalyseur au cuivre de tétrachloréthane symétrique, de chlorure d'éthyle, de 1.1.2. trichloréthane... à des températures allant de 300 à 600°. Des chlorurations par substitution d'hydrocarbures chlorés non saturés sont également mentionnées, par exemple :



De son côté, Johnson (12, 13) en chlorant de l'éthylène avec de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'oxygène dans les proportions 3,3 moles O_2 -1,65 moles C_2H_4 par mole HCl à 270°C, avec un débit de 227 gr/h de mélange réactionnel passant sur 453 gr de catalyseur, note une conversion de 50 %.

Ernst et Wahl (29) font breveter un procédé de fabrication du dichloréthane à partir d'acide chlorhydrique pur ou dilué et d'oxygène ou d'air dans les proportions 5 volumes d'air pour 1 volume de C_2H_4 et pour 2 volumes d' HCl à une température de 300°. Seules des traces de produits chlorés supérieurs ont été trouvées dans le dichloréthane ainsi obtenu.

Dans un brevet pris par la Société Monsanto (43), Steen prépare du chlorure d'allyle avec un rendement de 90 % en faisant passer du propylène, de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'oxygène ou de l'air sur un lit fluide à des températures variant de 400 à 600°. Le catalyseur utilisé est à base de chlorure de lithium déposé sur de la pierre ponce. Ainsi à 500°, un mélange de rapport moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6/\text{HCl}/\text{O}_2$ 1 : 1 : 2,5 subit une conversion de 13 %. Dans ces conditions on n'obtiendrait pratiquement pas de produits chlorés secondaires.

- Réalisations techniques des procédés d'oxychloruration.

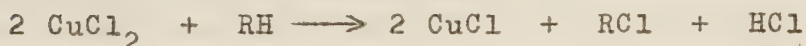
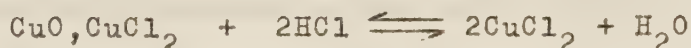
De très nombreuses solutions ont été proposées

dans le but d'assurer un meilleur contrôle de la réaction et d'augmenter notablement les rendements. On a ainsi proposé les types de réacteurs suivants :

- 1 - réacteurs à lit fixe (1, 2, 12, 14, 19, 24, 25, 36)
- 2 - réacteurs à lit fluide (15, 30, 21, 25)
- 3 - réacteurs à lit mobile (7, 11, 15, 18, 19, 26, 27, 30, 31)
- 4 - réacteurs utilisant la catalyse en sel fondu (3, 8, 9, 10).

Un mélange de CuCl , CuCl_2 , KCl absorbe de l'oxygène avec lequel on peut oxyder de l'acide chlorhydrique ou chlorer des hydrocarbures.

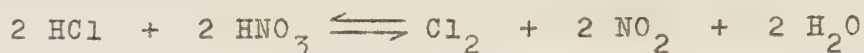
Dans le cas des réacteurs en lit fixe, pour avoir un meilleur contrôle de ces réactions généralement très exothermiques, il a été proposé de diluer le catalyseur par du carbure de silicium (38). Une partie des références citées plus haut (1, 2, 10, 14, 15, 19, 20, 25, 26, 31) concernent le procédé Deacon simple, mais il est clair que ces méthodes peuvent être utilisées pour l'oxychloruration d'hydrocarbures. La plus grande partie de ces références sont très discrètes quant à la fabrication et aux propriétés des catalyseurs employés. En général, ce sont des catalyseurs au cuivre (6, 7, 12, 13, 21, 24, 36). Pour expliquer le mécanisme réactionnel, la plupart des auteurs sont d'accord pour faire intervenir les réactions ci-après (7, 24, 26, 27):



Certains auteurs utilisent le fer (13, 15, 19, 31) ou le chrome (2, 20, 25) ou imprègnent par exemple une alumine activée avec une solution de Cr^{3+} que l'on précipite, et calcine à des températures allant de 100 à 400° : au-dessus de 500° il se constitue une forme cristalline inactive. Le manganèse ou l'oxyde d'uranium déposé sur de l'alumine ou sur de la silice est aussi mentionné (20), ainsi que le chlorure d'uranium ou des métaux du groupe des terres rares (1). D'une manière générale, les métaux possédant deux états de valence sont susceptibles d'être des

catalyseurs actifs (13). Dans tous les essais signalés on n'a jamais mis en évidence la présence de chlore libre. Récemment, Allen (46) a établi un critère énergétique simple des catalyseurs d'oxychloruration en vue de comparer leur activité. Le chlorure de cuivre est le plus actif des chlorures métalliques.

Avant de terminer ce bref exposé de la littérature, qu'il soit encore mentionné un brevet de l'I.F.P. (39) sur une nouvelle méthode d'oxydation de l'acide chlorhydrique qui n'est plus une méthode d'oxychloruration. On opère en phase liquide, à basse température et sous pression atmosphérique : l'oxydant utilisé est un mélange d'acide sulfureux et d'acide nitrique :



Un contrôle sévère des conditions de marche empêche la formation de chlorure de nitrosyle. Le chlore et l'oxyde nitrique sont facilement séparables et la vitesse de réaction est grande : le réacteur mesure 0,5 m³ pour une production d'1 tonne/jour de chlore. Le chlore obtenu titre 99.9 % de pureté. Son prix serait de 27 \$ par tonne de chlore (le prix du chlore dans le procédé d'électrolyse est estimé à 35,5 \$ par tonne de chlore).

B/ - Rappel sur la cinétique des réactions catalytiques en phase hétérogène.

1 - Déroulement d'une réaction catalytique.

On sait que l'on admet aujourd'hui le mécanisme suivant quant au déroulement des étapes successives d'une réaction.

- a) - transport des molécules des réactifs à la surface du catalyseur,
- b) - diffusion des molécules dans les pores du catalyseur,
- c) - adsorption des molécules sur les centres actifs du catalyseur,
- d) - réaction chimique à la surface du catalyseur entre molécules adsorbées,

- e) - désorption des produits des centres actifs,
- f) - diffusion des molécules des produits dans les pores du catalyseur,
- g) - transport des molécules de la surface externe du catalyseur dans le courant gazeux.

Au cours de ce mécanisme, seules les étapes c, d, e, sont de nature chimique : les autres sont de nature purement physique et obéissent aux lois de la diffusion.

2 - Diagrammes conversion - Facteur Temps (Time-Factor).

Le temps de séjour effectif des réactifs à la surface d'un catalyseur est très difficile à définir du fait de la vitesse du courant gazeux et des phénomènes de diffusion externe et interne. On a donc cherché à utiliser dans la cinétique une grandeur arbitrairement choisie ayant la dimension d'un temps et qui permette la transposition directe des résultats d'un réacteur d'essai à une unité industrielle.

Corrigan appelle ce temps modifié le "facteur-temps" (Time-Factor) et le définit comme étant le rapport du poids de catalyseur W (weight) au débit F (Feed) des réactifs. Lorsque le poids de catalyseur W et le débit F sont exprimés dans le même système d'unité, la dimension de $\left(\frac{W}{F}\right)$ devient un temps. Le débit F peut être rapporté à un réactif ou à la somme des réactifs. Ce facteur temps est indépendant du type, de la forme et de la grandeur du réacteur utilisé, de l'empilement de la couche du catalyseur, des propriétés du catalyseur employé, de la composition du mélange réactionnel, de la température et de la pression.

L'utilisation des diagrammes - conversion - facteur temps - pour la transposition des résultats à une échelle technique, implique une influence identique dans les deux cas de la diffusion externe et interne. En changeant la dimension des grains, on modifiera la structure interne et les conversions obtenues seront différentes de celles prévues si le facteur d'efficacité n'était pas égal à l'unité. Il est donc recommandé de réaliser les essais avec la fraction de catalyseur qui est appelée à être utilisée plus tard, et de la choisir de telle sorte que la diffusion interne ne soit pas déterminante.

L'équation générale de la vitesse s'écrit :

$$r = \frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)} \quad (1) \text{ dans cette formule}$$

r est la vitesse de réaction (exprimée en quantité de réactif A transformé par unité de temps et par unité de masse de catalyseur) qui est fonction de la température et de la conversion.

x est le taux de conversion du réactif A, F la quantité de A introduit par unité de temps. Par exemple :

$$r = \left[\frac{\text{kg A}}{\text{heure, kg de catalyseur}} \right]$$

Pour un débit F donné, la quantité de catalyseur W nécessaire pour obtenir une conversion déterminée x est donnée par l'équation :

$$W = F \int_0^x \frac{dx}{r} \quad (2).$$

Le but des expériences est de fournir l'expression $r = f(x, t)$, soit au moyen de graphiques, soit au moyen d'une formule mathématique.

3 - Réacteur intégral et réacteur différentiel.

Pour déterminer r , deux méthodes expérimentales s'offrent à nous :

- a) - Réacteur différentiel. On mesure une faible différence de conversion dx réalisée dans un lit très mince de catalyseur dW . On obtient ainsi directement les valeurs de r pour une température donnée.
- b) - Réacteur intégral. On mesure des conversions intégrales importantes x réalisées sur une quantité de catalyseur W pour des débits différents. On obtient ainsi un diagramme $x - (W/F)$ pour une température constante qui par différenciation nous donne les valeurs de r en fonction de x .

Chacune des deux méthodes offre avantages et défauts. La méthode différentielle est intéressante pour des réactions exothermiques. La vitesse initiale r_0 est facile à mesurer.

Par contre, le dosage et l'analyse des réactifs doivent être très précis pour permettre de déterminer des taux de conversion de l'ordre de 3 %. De plus, pour connaître la vitesse sur tout le diagramme, il faut préparer des mélanges correspondant à des "préconversions" (Vorumsatz).

Le réacteur intégral permet de mesurer des conversions avec une précision suffisante. Par contre, dans le cas de réactions exothermiques, l'isothermie de la réaction est difficile à respecter (gradient radial et longitudinal). Les courbes obtenues doivent être différenciées. Les vitesses initiales v_0 utilisées pour déterminer le mécanisme de réaction suivant la méthode de Langmuir-Hinshelwood, ainsi que pour obtenir l'énergie d'activation, sont difficiles à déterminer. On trouvera un très bon exposé de ces diverses méthodes dans une série d'articles de Corrigan (parues dans la revue "Chemical Engineering" de 1954 à 1956).

Dans notre cas, malgré la forte exothermicité de la réaction, nous avons utilisé un réacteur intégral modifié, en ce sens que, après divers essais, nous avons amélioré les transferts de chaleur en diluant le catalyseur avec des billes de verre, ce qui entraîne une augmentation de la surface d'échange, et une diminution du rendement espace-temps.

4 - Détermination de l'influence de la diffusion externe.

Pour que les courbes conversion - facteur temps représentent vraiment les variations de la vitesse de réaction sur un catalyseur de dimensions données, il faut pouvoir s'assurer que les phénomènes de transfert de matière ne déterminent pas la vitesse de réaction. Si il y a résistance à la diffusion, les conversions mesurées dépendront de la vitesse d'écoulement des gaz.

L'influence de la diffusion externe sera plus ou moins élevée selon l'épaisseur du film gazeux laminaire dont s'entoure une particule de catalyseur. Plus la vitesse des gaz devient élevée, plus l'épaisseur de la couche laminaire deviendra faible et la résistance au transfert de matière sera réduite. On devra donc toujours opérer dans des conditions telles que la diffusion moléculaire ne joue qu'un rôle négligeable sur la vitesse de réaction.

a) - Détermination expérimentale de l'influence de la diffusion externe.

Cette influence de la diffusion externe est facilement mise en évidence dans le cas d'un réacteur intégral. Selon Corrigan, il suffit de contrôler l'influence de la vitesse du courant gazeux sur la conversion en gardant égaux tous les autres paramètres agissant sur la conversion, le facteur temps entre autre. Ainsi, pour :

$$\frac{W_1}{F_1} = \frac{W_2}{F_2} \quad \text{et} \quad W_1 = 2 \cdot W_2$$

on doit retrouver la même valeur de x , si la diffusion n'influe pas. Cette méthode est donc très simple à appliquer et permet de contrôler facilement les résultats obtenus par le calcul.

b) - Expression mathématique de l'influence de la diffusion externe sur la vitesse de réaction.

Sur la base d'équations mathématiques développées par Yang et Hougen, il est possible d'estimer et de chiffrer selon les conditions expérimentales l'importance du rôle de la diffusion. On trouvera au chapitre III D une application de ces calculs pour le cas de nos expériences.

5 - Diffusion interne dans les pores.

On sait qu'en réalisant une série d'essais identiques dans lesquels on fait varier seulement la dimension des grains de catalyseur, on constate que les vitesses de conversion mesurées sont susceptibles de varier avec la grandeur des grains de catalyseur : l'utilisation de grains toujours plus petits se traduit par une augmentation des conversions jusqu'à ce que le facteur d'efficacité du catalyseur soit égal à l'unité ; à partir de ce point, une nouvelle diminution des dimensions des grains n'influe plus sur les vitesses de réaction.

Il existe aussi pour ce cas particulier de la diffusion, une méthode de calcul permettant d'estimer le facteur

d'efficacité E d'un catalyseur ; on trouvera également au chapitre III D l'application de ce critère pour le catalyseur que nous avons employé.

6 - Estimation de la température à la surface d'un catalyseur.

En utilisant pour les transferts de chaleur des équations analogues à celles développées pour les transferts de matière, il est possible d'estimer les gradients de température et donc de se placer dans des conditions telles que l'on évite des excès de température élevés entre la surface du catalyseur et le courant gazeux (Chapitre III D).

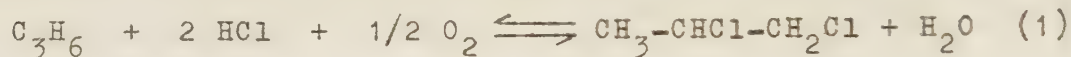
C H A P I T R E II

L'OXYCHLORURATION DU PROPYLENE.

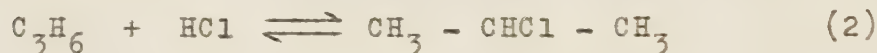
DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CONDUITE DES ESSAIS.

A/ - Stoechiométrie des réactions.

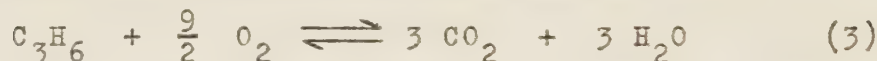
A côté de la réaction principale d'oxychloruration conduisant au 1.2. dichloropropane :



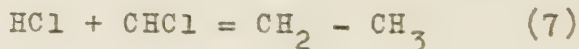
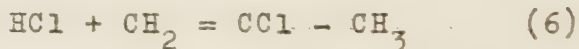
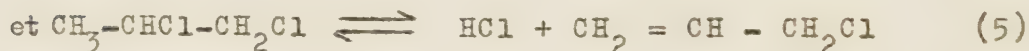
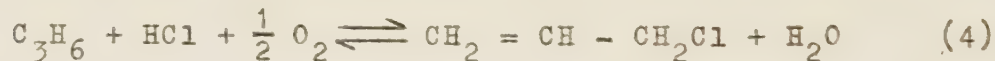
nous trouvons une réaction parallèle fournissant du chlorure d'isopropyle :



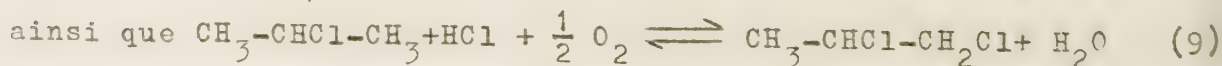
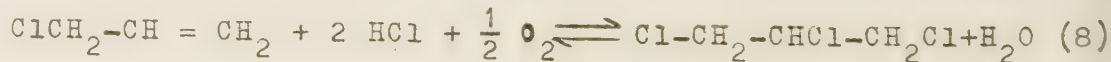
En plus de l'équation de combustion



nous avons la possibilité des réactions suivantes :



En plus des équations ci-dessus, nous pouvons avoir des réactions de perchloruration conduisant par exemple pour le chlorure d'allyle, au 1.2.3. trichloropropane selon les rapports des réactifs



Les impuretés organiques contenues dans le propylène pourront aussi être chlorées (éthylène, acétylène, propène...) et se retrouveront ainsi dans les produits. Le débit du mélange réactionnel est composé de :

a	mole HCl/heure	c	mole O ₂ /heure
b	mole C ₃ H ₆ /heure	d	mole N ₂ /heure

Dans le cas de l'air, $d = 3,78.c$ et dans le cas de l'oxygène, d sera évidemment égal à 0., soit :

- x la conversion totale de l'acide chlorhydrique
 x_1 la conversion de l'acide chlorhydrique selon équation (1)
 x_2 la conversion de l'acide chlorhydrique selon équation (2)
 y le taux de combustion de C₃H₆ selon équation (3)
 z la conversion de l'acide chlorhydrique selon équation (4).

Avec les définitions suivantes

$m = 4. \frac{c}{a}$ et $n = 2. \frac{b}{a}$ on obtient le bilan matière suivant :

Tableau I. - Bilan molaire de la réaction		
	Débit molaire horaire entrant dans le réacteur	Débit molaire horaire sortant du réacteur
HCl	a	$a [1 - (x_1 + x_2 + z)]$
C ₃ H ₆	$b = \frac{an}{2}$	$a \left[\frac{n}{2} - \left(\frac{x_1}{2} + x_2 + \frac{n}{2} y + z \right) \right]$
O ₂	$c = a m/4$	$a \left[\frac{m}{4} - \left(x_1/4 + 9/2 y + z/2 \right) \right]$
N ₂	$d = a n \times 3,78/4$	$a m - 3,78/4$
H ₂ O	o	$a \left[x_1/2 + 3/2 n y + z \right]$
C ₂ H ₆ Cl ₂	o	$a x_1/2$
CO ₂	o	$a n y. 3/2$
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	o	$a z$
CH ₃ -CHCl-CH ₃	o	$a x_2$
Total	$a \left[1 + \frac{n}{2} + \frac{m}{4} \frac{4,78}{4} \right]$	$a \left[1 + \frac{n}{2} + \frac{m}{4} \frac{4,78}{4} - \left(\frac{3x_1}{4} + x_2 + ny + \frac{z}{2} \right) \right]$

La composition des mélanges réactionnels sera définie par les deux paramètres m et n .

$m = n = 1$ correspond à des rapports molaires stoechiométriques pour la réaction (1)

$m = n = 2$ correspondent à des excès de 100 % rapportés à 1 mole d'acide chlorhydrique.

Le tableau I se simplifie en posant $A = 1 + \frac{n}{2} + m \frac{4,78}{4}$

$$B = \left(\frac{3}{4} x_1 + x_2\right) \quad \text{et} \quad x = x_1 + x_2 \quad z \neq 0 \quad y \neq 0$$

On obtient alors le bilan molaire de la réaction représentée par le tableau II en ne considérant que les réactions (1), (2) et (3).

Tableau II. - Bilan molaire de la réaction				
	nombre mole avant réaction	fraction molaire	nombre mole après réaction	fraction molaire
HCl	a	$p_{\text{O HCl}} = \frac{1}{A}$	$a [1 - (x_1 + x_2)]$	$p_{\text{HCl}} = \frac{1-x}{A-B}$
C_3H_6	$b = \frac{a n}{2}$	$p_{\text{O C}_3\text{H}_6} = \frac{n}{2A}$	$a \left[\frac{n}{2} - \frac{(x_1 + x_2)}{2} \right]$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{\frac{n}{2} - \frac{(x_1 + x_2)}{2}}{A - B}$
O_2	$c = \frac{a m}{4}$	$p_{\text{O O}_2} = \frac{m}{4A}$	$a \left[\frac{m}{4} - \frac{x_1}{4} \right]$	$p_{\text{O}_2} = \frac{\frac{m}{4} - \frac{x_1}{4}}{A - B}$
$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	o	o	$\frac{a x_1}{2}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2} = \frac{x_1}{2(A-B)}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	o	o	$a x_2$	$p_{\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}} = \frac{x_2}{A - B}$
H_2O	o	o	$\frac{a x_1}{2}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x_1}{2(A-B)}$
N_2	$d = a m \frac{3,78}{4}$	$p_{\text{O N}_2} = \frac{3,78 m}{4 A}$	$\frac{a m 3,78}{4}$	$p_{\text{N}_2} = \frac{3,78 m}{4(A-B)}$
Total	$N_o = a A$	1,0	$a (A-B)$	1,0

- Conversion de l'acide chlorhydrique.

Si a_1 est le débit horaire de l'acide chlorhydrique sortant du réacteur, la conversion totale x est donnée par :

$$x = x_1 + x_2 = \frac{(a - a_1)}{a}$$

- Analyse des gaz résiduaux.

Soit V_F le volume gazeux final après absorption de l'acide chlorhydrique

f_B le facteur de correction des gaz ($f_B = \frac{P}{760} \times \frac{273}{t+273}$)

p le % de CO_2 dans les gaz résiduaux

q le % de C_3H_6 dans les gaz résiduaux

r le % de O_2 dans les gaz résiduaux.

On déduit facilement :

quantité de CO_2 sortant du réacteur en mole/h.

$$3 \text{ b } y = \frac{P \cdot V_F \cdot f_B}{100 \cdot 22,4} \quad \left[\text{mole/h.} \right]$$

pourcentage de propylène brûlé

$$100 \text{ } y = \frac{P \cdot V_F \cdot f_B}{3 \cdot 22,4 \cdot b} \quad \left[\text{mole \%} \right]$$

débit molaire horaire du propylène quittant le réacteur

$$b - \left(\frac{ax_1}{2} + ax_2 + b y \right) = \frac{q \cdot V_F \cdot f_B}{100 \cdot 22,4} \quad \left[\text{mole/h.} \right]$$

débit molaire horaire de l'oxygène quittant le réacteur

$$c - \left(\frac{ax_1}{4} - \frac{q}{2} b y \right) = \frac{r \cdot V_F \cdot f_B}{100 \cdot 22,4} \quad \left[\text{mole/h.} \right]$$

- Contrôle du Bilan - matière.

La conversion en acide chlorhydrique mesurée x doit satisfaire au bilan obtenu à partir de la quantité de produit organique récupéré. Si $a.x$ est la quantité d'acide converti par heure (mole/heure) et α et β les pourcentages molaires de dichloropropane et de monochloropropane dans la phase organique de volume V (voir analyse chromatographique) et composée d'un volume liquide V_1 et V_2 de dichloropropane et de chlorure d'isopropyle (densité d_1 et d_2), nous devons avoir :

$$a.x \text{ mesuré} = 2 \cdot V_1 \cdot \frac{d_1}{113} + V_2 \cdot \frac{d_2}{78,5}$$

$$a.x \text{ mesuré} = 2 V_1 \cdot 1,030 \cdot 10^{-2} + V_2 \cdot 1,092 \cdot 10^{-2}.$$

Pour déterminer V_1 et V_2 nous disposons de deux équations :

$$V = V_1 + V_2$$

$$\alpha = 100 \frac{d_1 \cdot V_1 \cdot M_2}{d_1 \cdot V_1 \cdot M_2 + d_2 \cdot V_2 \cdot M_1} \quad \text{soit} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{97}{9160 - 91,6\alpha} = P$$

$$\text{Il vient } V_1 = V \frac{P}{1 + P} \quad \text{et} \quad V_2 = V \cdot \frac{1}{1 + P}$$

B/ - Données thermodynamiques.

1 - Calcul des constantes d'équilibre des réactions.

On sait que la constante d'équilibre d'une réaction peut s'obtenir à partir de la variation d'énergie libre ΔG_T^0 pour une température donnée par l'expression

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_T^0}{R T} \quad \text{soit encore} \quad \log K_p = \frac{-\Delta G_T^0}{4,575 \cdot T}$$

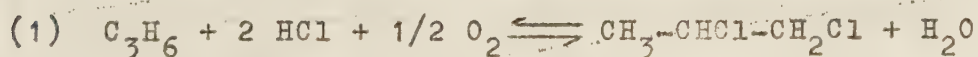
Dans un intervalle restreint de température ΔG_T^0 peut être exprimé par la formule linéaire suivante :

$$\Delta G_T^0 = \sum A + \sum B.T$$

Van Krevelen (42) recommande une méthode additive pour déterminer l'énergie libre de formation d'un composé gazeux à partir de sa constitution. Les valeurs des coefficients A et B des corps qui nous intéressent sont données dans le tableau III suivant et sont valables pour un domaine de température de 300 à 600°K.

Tableau III - Valeur des coefficients A et B (selon Van Krevelen) (valable pour un domaine de température de 300 à 600°K.)		
$\Delta G = A + B \times T \times 10^{-2}$		
	A	B
H ₂ O	- 58,076	1,154
HCl	- 22,100	- 0,215
CO ₂	- 94,076	- 0,061
CH ₃ -CH = CH ₂	2,794	3,870
CH ₃ -CHCl-CH ₂ Cl	- 33,341	7,55
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	0,294	4,085
CH ₃ -CHCl-CH ₃	- 30,841	7,340

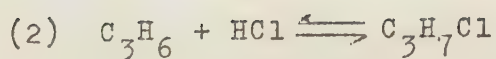
En faisant la différence des sommes des énergies libres de formation des produits et des réactifs, nous obtenons les valeurs de ΔG_T^0 de la réaction en fonction de la température



$$\Delta G_T^0 = -50,011 + 5,269.T. 10^{-2}$$

$$\log K_p = \frac{10,930}{T} - 11,517$$

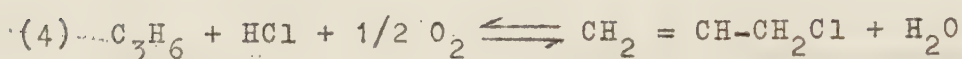
T (°K)	300	400	500	600
log K _p	24,9	15,8	10,3	6,7



$$\Delta G_T^0 = -11,535 + 3,685 \cdot T \cdot 10^{-2}$$

$$\log K_p = \frac{2,520}{T} - 7,82$$

T (°K)	300	400	500
log K _p	0,58	-1,52	-2,78



$$\Delta G_T^0 = -41,496 + 1,629 \cdot T \cdot 10^{-2}$$

$$\log K_p = \frac{9,075}{T} - 3,58$$

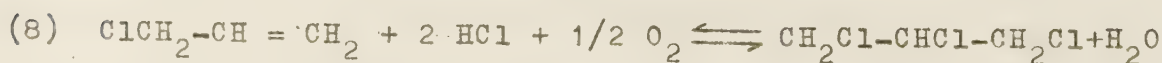
T (°K)	300	400	500	600
log K _p	26,7	19,1	14,6	11,5



$$\Delta G_T^0 = 11,535 - 3,685 \cdot T \cdot 10^{-2}$$

$$\log K_p = -\frac{2520}{T} + 7,82$$

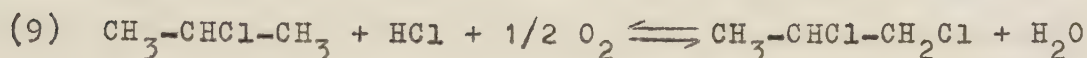
T (°K)	300	400	500	600
log K _p	-0,55	+1,55	2,81	3,64



$$\Delta G_T^0 = -50,011 + 5,269 \cdot T \cdot 10^{-2}$$

$$\log K_p = \frac{10930}{T} - 11,52$$

T (°K)	300	400	500	600
log K _p	24,9	15,8	10,3	6,7



$$\Delta G_T^0 = -38,476 + 1,584.T.10^{-2}$$

$$\log K_p = \frac{8,420}{T} - 3,46$$

T (°K)	300	400	500	600
log K _p	25,54	17,5	14,4	10,6

Les variations du logarithme de ces différentes constantes d'équilibre en fonction de la température sont reportées sur la figure (1).

En résumé, on constate que :

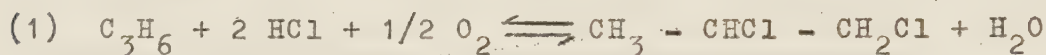
- toutes les constantes d'équilibre diminuent avec la température, exception faite de la réaction (5) de décomposition du dichloropropane.
- Dans le domaine de température où nous opérons, l'équilibre thermodynamique de la réaction principale est très favorable ($\log K_p \neq 10$).
- La constante d'équilibre de l'équation principale est environ 10^5 fois plus élevée à 600°K que celle de la réaction Deacon.
- La méthode de Van Krevelen fournit des résultats avec une précision de ± 5 Kcal./mole, précision qui nous est suffisante. Comme on peut le constater par application des résultats expérimentaux, les valeurs de la constante d'équilibre de la réaction d'addition directe de l'acide chlorhydrique obtenues par cette méthode sont trop faibles. On a donc reporté sur la figure (1) les valeurs des constantes données par Swabb (37). Au-dessus de 500°K, l'addition de l'acide sur la double liaison ne doit plus avoir lieu.

Dans la figure (2) on a représenté la conversion maximum de l'acide chlorhydrique en fonction de la température pour un mélange (oxygène pur) correspondant à $m = n = 2$ et $m = n = 1$ à l'équilibre thermodynamique.

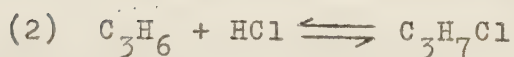
(En pointillé, la conversion pour l'équilibre - Deacon pour le cas de composés purs et dans un rapport stoechiométrique).

2 - Détermination des enthalpies de réaction.

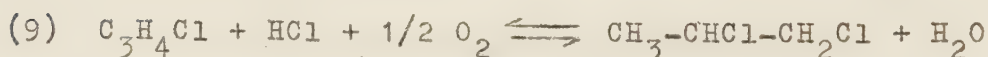
Ainsi qu'il est mentionné plus haut, le terme A de l'expression $\Delta G_T^0 = A + B / T$ correspond à ΔH^0 approché. La méthode de Van Krevelen nous donne donc en même temps les valeurs approchées des chaleurs de réaction.



$$\Delta H^0 = - 50,0 \text{ Kcal./mole } C_3H_6 \text{ convertie}$$

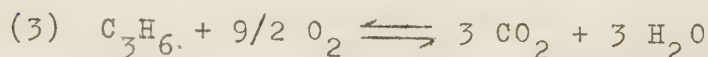


$$\Delta H^0 = - 11,5 \text{ Kcal./mole } C_3H_6 \text{ convertie}$$



$$\Delta H^0 = 38,5 \text{ Kcal./mole } C_3H_6 \text{ convertie}$$

Pour l'équation de combustion (3) la littérature indique



$$\Delta H_{298}^0 = -490 \text{ Kcal./mole } C_3H_6$$

3 - Calcul des capacités calorifiques des divers réactifs.

On trouve dans la littérature les variations des capacités calorifiques en fonction de la température suivant la formule empirique générale

$$C_p = a + b T + c T^2 \quad [\text{cal./mole, } ^\circ K]$$

Les coefficients valables pour les réactifs et pour les produits sont reportés dans le tableau IV.

Tableau IV - Coefficients des capacités calorifiques des composés.				
Composé	$C_p = a + bT + cT^2$ (cal./mole, °K)			
	a	$10^3 \cdot b$	$10^6 c$	Domaine de température
O ₂	6,0954	3,2533	- 1,0171	300 - 1500
HCl	6,732	0,4325	0,3697	300 - 1500
H ₂ O vap	7,219	2,374	0,267	300 - 1500
C ₃ H ₆	3,253	45,116	-13,740	300 - 1500
N ₂	6,500	1,00		300 - 1500

En intégrant pour les différents domaines de température, on obtient les valeurs moyennes $\bar{C}_p$ réunies dans le tableau V ci-dessous. Pour le dichloropropane, la valeur moyenne de $\bar{C}_p$ entre 300 et 600°K est de 30,7 cal./mole, degré.

Tableau V - Capacités calorifiques $\bar{C}_p$				
Composé	(cal./mole, °K) entre 298° et T°K			
	T = 473°K	523°K	573°K	623°K
O ₂	7,196	7,255	7,313	7,369
HCl	6,954	6,973	6,993	7,013
H ₂ O	8,175	8,240	8,303	8,371
N ₂		6,940	6,970	7,00
C ₃ H ₆	20,15	21,19	22,41	23,42

C/ - Propriétés diverses des réactifs et des produits.

Les propriétés physiques principales du propylène et des 3 produits principaux sont réunies dans le Tableau VI suivant :

Tableau VI - Propriétés physiques des principaux produits					
	Poids moléculaire gr/mole	Point d'ébullition °C	Densité gr/cm ³	Solubilité dans H ₂ O gr ou cm ³ 100 cm ³ H ₂ O	Indice de réfraction à 20°
C ₃ H ₆	42,08	-47	0,647 ⁻⁷⁹	44,6 cm ³	
CH ₃ -CHCl-CH ₃	78,54	36,5	0,859 ²⁰	0,31 gr	1,3811
C ₃ H ₆ Cl ₂	112,99	96,8	1,1656 ¹⁴	0,28 gr	1,388
C ₃ H ₅ Cl	76,53	44,6	0,938 ²⁰	0,1 gr	1,4154

Les valeurs des tensions de vapeur des différents produits organiques (selon Perry, Chem. Engineers Handbook) sont réunies dans le tableau VII et exprimées sous forme de courbes sur la figure 3.

Tableau VII - Tension de vapeur en fonction de la température (°C)						
Pression (cm Hg)	1	5	40	100	200	760
CH ₃ -CH=CH ₂	- 131,9	- 120,7	- 96,5	- 84,1	- 60,9	- 47,7
CH ₃ -CHCl-CH ₃	- 78,8	- 52	- 31	- 13,7	18	36,5
CH ₃ -CHCl-CH ₂ Cl	- 38,5	- 17	19,4	39,4	76	96,8
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	- 70	- 52	- 21,2	- 4,5	+ 27,5	44,6

- Quantité de produits organiques entraînés par les gaz résiduaires.

Si V_o est le nombre de litres normaux de vapeur organique entraînés par V_E litres normaux de gaz résiduaires purs, on a la relation :

$$\frac{V_o}{V_o + V_E} = \frac{P_t}{P} \quad \text{soit} \quad \frac{V_o}{V_E} = \frac{P_t}{P - P_t} \quad P_t \text{ étant la tension de vapeur.}$$

En appliquant cette formule pour la température de -15°C (glace et sel), on trouve que le gaz résiduaire entraînera encore 11,9 % de chlorure d'isopropyle, d'où la nécessité de refroidir les gaz à la température de la carbo-glace.

- Limites d'explosion du propylène.

Les limites d'explosion indiquées par D'Hans Lax (Taschenbuch für Chemiker page 1471-1473) sont les suivantes (en volume de C_3H_6 %).

	<u>Limite inférieure</u>	<u>Limite supérieure</u>
en mélange dans l'air	2,2	11,1
en mélange dans l'oxygène	2,1	53

La température minima d'explosion est de 420° dans le cas d'un mélange avec de l'air et de 455° dans le cas d'un mélange avec de l'oxygène pur.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Description de l'appareillage.

L'appareillage utilisé pour l'étude de la chloration du propylène est représenté sur la figure 4. On peut distinguer en gros trois parties : sur la gauche de la figure, les réactifs sont dosés, au milieu se trouvent le préchauffeur et le réacteur, à droite les conversions sont mesurées, les gaz condensés et éliminés.

- Dosage des réactifs.

L'air ou l'oxygène contenu dans la bouteille (1) est réglé au moyen d'un manodétendeur ; un robinet à aiguille (5) permet un réglage fin. Un robinet 3 voies (12) permet de faire circuler de l'azote, le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre et d'un rotamètre (13). Un manomètre (16) indique la surpression régnant à l'intérieur de l'appareil.

Après régulation, l'azote provenant de la bouteille (2), est dirigé au moyen d'un robinet 3 voies (10), soit dans le circuit d'air (12), soit dans le circuit d'acide (11). Le propylène (3) est détendu dans un manodétendeur, son débit est réglé exactement par un robinet à aiguille (7) et mesuré à l'aide d'un débitmètre et d'un rotamètre (14). L'acide chlorhydrique (4) est détendu et régulé par un simple robinet à aiguille en acier 18/8. Deux récipients tampons et deux capillaires régularisent le débit. Un manodétendeur à membrane également en acier 18/8 avait été prévu mais par suite de la corrosion intense, les défauts mécaniques le firent rejeter. Un robinet 3 voies (11) permet de balayer cette partie du circuit par de l'air ou par de l'azote. Le débit de l'acide chlorhydrique est relevé au moyen d'un débitmètre rempli de dékaline et d'un rotamètre (15). Les gaz ainsi dosés arrivent alors dans le réacteur.

- Préchauffeur et réacteur.

Le réacteur (17) est représenté en détail sur la figure 5. C'est un tube de verre en forme de U dont une des branches sert de chambre de réaction, l'autre de préchauffeur. La partie servant de chambre de réaction a un diamètre intérieur de 40 mm et une hauteur utilisable de 700 mm. A la base se trouve un ressèchement du réacteur sur lequel repose une plaque perforée en porcelaine servant à retenir le catalyseur. Au milieu de cette plaque, passe une gaine en verre ($\phi = 8$ mm) dans laquelle se trouvent les thermoéléments. La section de préchauffage ($\phi = 25$ mm) est remplie d'anneaux de Raschig en porcelaine (5 x 5 mm). Les deux branches du réacteur sont terminées par deux rodages. La gaine des thermoéléments est soudée au sien ; on a prévu un bouchon rodé pour permettre le remplissage du réacteur. Les thermoéléments sont étagés le long de la couche de catalyseur, le premier étant placé à 3 cm sous la plaque de porcelaine et indiquant ainsi la température d'entrée des gaz. Nous avons utilisé des couples Fer-Constantan. Chaque fil des thermoéléments est isolé par un fin capillaire en verre. On arrive ainsi à placer jus-

qu'à 7 couples dans la gaine. Les températures sont relevées par un enregistreur automatique à 6 entrées (Hartmann-Braun).

Le réacteur lui-même plonge dans une enceinte en fer ($\varnothing$ int. = 250 mm, hauteur 1.000 mm) remplie d'huile de paraffine, chauffée au moyen de deux résistances électriques. Un régulateur commande le chauffage sous l'action d'un thermoélément plongeant dans le bain d'huile. Une pompe de circulation brasse l'huile en vue d'avoir une répartition uniforme des températures dans le bain. Le circuit électrique est représenté sur la figure 6.

- Refroidissement et analyse des gaz.

A la sortie du réacteur, les gaz sont maintenus à 80°C par un ruban chauffant (35) pour éviter la condensation d'eau puis en (18) (figure 4) on injecte un débit déterminé d'eau distillée pour absorber l'acide chlorhydrique restant. Le mélange gazeux est en partie condensé et refroidi dans deux réfrigérants (19 et 20). On y a disposé des anneaux de Raschig pour améliorer l'absorption de l'acide. Les phases liquides et gazeuses sont séparées dans un décanteur (21). Les prises d'essai sont soutirées par le robinet (22). Les gaz résiduels sont piégés dans un Dewar avec de la carboglace et peuvent être analysés dans un appareil d'Orsat (28) où l'on peut doser CO_2 , C_3H_6 , O_2 . Un compteur volumétrique (31) permet de mesurer le débit des gaz. Ces derniers sont aspirés par une trompe à eau dont l'aspiration est réglée par (32) et (33).

2 - Le catalyseur et ses propriétés.

Le catalyseur utilisé lors de nos expériences provient de l'usine de North-Tonawanda, N.Y., USA (Durez) où il a servi pendant une année à la fabrication du phénol selon le procédé Raschig. Ce catalyseur usagé a été choisi car son activité était remarquablement constante ainsi que l'ont prouvé des essais d'oxychloruration du benzène et des essais d'oxychloruration de l'éthylène (47). Selon les indications fournies par la Société Durez, l'activité de ce catalyseur s'est abaissée pendant son utilisation, de sorte que la température de réaction a dû être portée de 240 à 270°C. Cette baisse d'activité pourrait être attribuée à la formation de sulfate d'aluminium provenant des impuretés sulfurées du benzène.

- Propriétés du catalyseur.

La masse de contact se présente sous la forme de grains de dimensions et de forme variables, de couleur bleu-vert pâle. Par chauffage (3 heures à 130°C) on constate une perte de 6,8 % en poids et sa couleur devient vert-jaune par perte de l'eau de cristallisation. Les fractions obtenues par tamisage sont les suivantes :

fraction	> 4 mm	77,3 % en poids,
fraction	3 - 4 mm	7,5 % en poids,
fraction	< 3 mm	15,2 % en poids.

L'analyse chimique du catalyseur fournit les compositions suivantes :

H ₂ O (perte par séchage)	6,78 %
Al ₂ O ₃	76,5 %
Cu	6,45 %
Cl	4,06 %
So ₄	6,22 %
Fe	Traces

En portant le catalyseur à haute température à l'aide d'une flamme, on constate une perte de poids de 25 % due à un dégagement d'eau, de chlorure de cuivre sublimé ($t > 450^{\circ}\text{C}$), de SO₃, et de résidus benzéniques chlorés.

Pour notre étude, nous avons utilisé la fraction 3 - 4 mm. Les données suivantes se rapportent à cette fraction.

- Densité du lit de catalyseur Δ

La valeur absolue de la densité du lit de catalyseur dépend évidemment de la manière dont s'effectue le remplissage. Les essais répétés fournissant la valeur arithmétique moyenne

$$\Delta = 0,71_0 \text{ kg/lit.}$$

- Le poids spécifique apparent γ

est déterminé par mesure du volume intergranulaire au moyen de mercure ; on trouve

$$\gamma = 1,30_5 \quad \text{gr/cm}^3$$

- Porosité σ_p d'un grain de catalyseur

La porosité est déterminée grossièrement en saturant par ébullition avec de l'eau une quantité donnée de catalyseur. En enlevant l'eau entre les grains et en pesant, on peut calculer la quantité d'eau absorbée par le catalyseur, et partant la porosité.

On trouve $\sigma_p = 49 \%$ du volume occupé par le catalyseur.

- Pourcentage du volume intergranulaire au volume total du lit de catalyseur σ (porosité).

Ce pourcentage σ se calcule à partir de γ et de Δ ; on trouve $\sigma = 45,3 \%$.

- La densité chimique ρ_t

est définie comme étant le rapport du poids d'un grain de catalyseur divisé par le volume occupé par le solide dans les grains.

$$\text{On trouve } \rho_t = 2,54 \quad \text{gr/cm}^3.$$

- Poids moyen d'un grain de catalyseur m_p

Dans 12,19 gr de catalyseur, on a dénombré 367 grains, soit

$$m_p = 0,033 \quad \text{gr/particule.}$$

- Le nombre moyen de grains de catalyseur par gramme n_p

$$\text{est donc } n_p = 30,2 \quad \text{particules/gramme.}$$

- Le volume moyen

d'une particule de catalyseur V_p est donné par

$$V_p = \frac{m_p}{\rho} = 0,0254 \text{ cm}^3/\text{grain}$$

- La surface interne

S_g a été déterminé à l'aide de la méthode B.E.T..
On a trouvé pour ce catalyseur :

$$S_g = 160 \text{ m}^2/\text{gr. (C.R. Aubervilliers).}$$

- La surface externe

S_p d'une particule a été trouvée égale à $0,52 \text{ cm}^2$
(en ramenant celle-ci à un cube).

On en déduit les données suivantes (selon Smith, "Chemical Engineering Kinetics") :

$$\text{rayon moyen des pores } \bar{r} = 2 \cdot \frac{V_g}{S_g} = 47 \text{ \AA}$$

$$\text{longueur moyenne des pores } \bar{L} = 2 \cdot \frac{V_p}{S_p} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm.}$$

3 - Conduite des essais.

Le réacteur étant amené sous courant d'azote à la température choisie, on laisse alors pénétrer l'acide chlorhydrique, puis le propylène, puis l'air, et finalement on coupe l'azote.

Lorsque le réacteur a atteint son état stationnaire, il est alors possible de commencer les mesures. L'état d'équilibre est atteint lorsque simultanément les trois facteurs : température - débit - conversion, sont constants. Les températures de chacun des six éléments sont indiquées et relevées toutes les 120 secondes. En état d'équilibre, les relevés aux différents points sont des droites parallèles. Les débits sont facilement contrôlables sur les débitmètres ou sur les rotamètres. Seul l'acide chlorhydrique s'est montré difficile à régler du fait de l'absence de manodétendeur. Nous avons fait un relevé continu du débit pour pouvoir effectuer une correction. Le manomètre à liquide doit indiquer une perte

de charge constante. A des intervalles de temps déterminés, on prélève les prises d'essai, on dose la quantité d'acide présente qui doit être sensiblement constante tout au long des essais. L'arrêt de l'expérience s'effectue de la manière inverse à celle de la mise en route. Le refroidissement s'effectue sous azote pour éviter une condensation d'eau sur les parties froides qui, en retombant sur le réacteur encore très chaud, peut entraîner la fêlure ou la rupture du tube.

4 - Analyse de la phase organique.

La phase organique récupérée dans les pièges à froid est analysée dans un chromatographe à phase gazeuse (modèle Perkin Elmer 154 B). L'analyse est basée sur la mesure d'une différence de conductibilité thermique des fractions gazeuses.

La colonne utilisée était à remplissage de phtalate de nonyle (Perkin-Elmer type "A"), le gaz porteur de l'hydrogène sous une pression 2 kg, colonne et bloc d'injection étant maintenus à 52°C. La tension du détecteur était fixée à 7,2 volts et la quantité de produit injecté 10^{-2} cm³.

A partir d'un temps $t = 0$ où l'on effectue l'injection, le chromatogramme laisse apparaître une série de pics après des temps de rétention donnés. Pour des conditions de marche déterminées, ces temps de rétention sont caractéristiques d'un composé. L'ordre dans lequel les pics apparaîtront est celui de l'ordre croissant des points d'ébullition.

Dans les conditions citées plus haut, on aura donc ainsi dans l'ordre, le chlorure d'isopropyle (temps de rétention 36 secondes), le chlorure d'allyle (temps de rétention 72 secondes), le benzène utilisé comme solvant (temps de rétention 105 secondes) et le dichloropropane (temps de rétention 222 secondes). La surface de ces pics est relevée par planimétrie.

Les essais réalisés avec des solutions étalons ont montré que le rapport des surfaces des pics de dichloropropane (D.C.P.) et du chlorure d'isopropyle (M.C.P.) était identique à celui des pourcentages molaires de dichloropro-

pane et de chlorure d'isopropyle de ces solutions. On a donc ainsi un moyen de déterminer le pourcentage α et β de dichloropropane et de chlorure d'isopropyle dans la phase organique, et partant de connaître les conversions partielles en acide chlorhydrique x_1 et x_2 .

En effet :

$$x = x_1 + x_2 \quad \alpha + \beta = 100$$

$2 x_1$ mole de HCl correspondent à x_1 mole de DCP

x_2 mole de HCl correspondant à x_2 mole de MCP

$$\alpha = \frac{100 + x_1}{\frac{x_1 + x_2}{2}} \quad 2 \quad \beta = \frac{100 \cdot x_2}{\frac{x_1 + x_2}{2}}$$

En résolvant par rapport à x_1 et x_2 , on trouve

$$x_1 = x \frac{2\alpha}{100 + \alpha} \quad x_2 = x \frac{\beta}{200 - \beta}$$

Dans le cas où nous avons des taux de conversion élevés, il arrive qu'une partie de dichloropropane se condense déjà avec la phase aqueuse. On l'extrait alors à l'aide de benzène, cet extrait étant simplement ajouté à la phase récupérée dans les pièges à glace. La présence de benzène ne joue aucun rôle lors du dépouillement des chromatogrammes. La figure 7 représente un diagramme ainsi obtenu. En général, au cours de toutes les analyses effectuées, nous n'avons trouvé en quantité dosable que du chlorure d'isopropyle et du dichloropropane ; ces deux composés ont été caractérisés par leur indice de réfraction, leurs points d'ébullition et leur densité. Par comparaison des temps de rétention, on a pu aussi reconnaître le chlorure d'allyle présent en faible quantité. Les pics dont les temps de rétention sont compris entre $t = 0$ et $t = 30$ secondes correspondent à des corps de points d'ébullition inférieurs à 35° . Il doit s'agir de composés provenant des impuretés contenues dans le propylène (acétylène, éthylène, éthane...) en quantité si faible que leur détermination est impossible.

5 - Dépouillement des résultats.

Pendant le déroulement des essais, on a donc relevé les temps, la température (en millivolts), les débits (en hauteur de liquide), les conversions, le pourcentage de CO_2 et de C_3H_6 dans les gaz résiduels. Le débit exact des gaz est obtenu par correction selon la température, la pression barométrique et la surpression régnant à l'intérieur de l'appareil. Ces données sont relevées directement sur des feuilles volantes ronéotypées "feuille compte-rendu d'expérience".

Ces données sont alors dépouillées et analysées dans des tableaux sur des feuilles séparées ronéotypées "dépouillement des résultats". On y trouve les températures en $^{\circ}\text{C}$ relevées aux différents thermocouples, les débits molaires horaires corrigés, les rapports molaires des constituants m et n, les conversions effectives, les valeurs de (W/F) . Après analyse de la phase organique, on déduit les conversions partielles x_1 et x_2 et l'on a ainsi tous les éléments nécessaires à l'établissement des diagrammes de conversion et de vitesse.

6 - Vue d'ensemble sur le programme des essais.

Le programme des essais a été déterminé par l'énoncé du sujet lui-même. C'est ainsi que dans une première série - série A - on a mené des essais préliminaires pour mettre au point l'appareillage, le mode d'absorption et la technique opératoire. Le catalyseur n'était pas dilué et devant les excès de température ($\Delta T = 300^{\circ}$) il fallut vite renoncer à employer le catalyseur tel quel. Pour diminuer le rendement espace-Temps, on était donc amené soit à diminuer les concentrations et partant la vitesse de conversion, soit à augmenter la surface d'échange.

C'est ce que l'on a fait dans les séries suivantes en diluant le catalyseur, avec des billes de verre.

C'est ainsi que l'on réalisa la série B pour avoir un aperçu général sur les conditions, les rendements et les produits obtenus. Dans le même temps on réalisait les dernières retouches à l'appareillage.

La série C avait pour but de déterminer l'influence de la température sur les conversions totales et partielles et de calculer l'énergie d'activation de la réaction principale. Les conditions étaient :

$$W = 200 \text{ gr}, \quad m = 4 \frac{O_2}{HCl} = 2,5, \quad n = 2 \cdot \frac{C_3H_6}{HCl} = 2,0,$$

les températures variant de 140 à 220°.

La série D permit de vérifier que la conversion n'était pas gênée par la diffusion externe.

Dans la série E on étudia pour une température déterminée l'influence du facteur M , n étant maintenu constant. D'une manière identique, dans la série F, l'influence du paramètre n fut mise en évidence, m et la température étant maintenus constants.

Ces différentes études ont été réalisées avec de l'air. Les pressions partielles étant connues, nous avons alors essayé de formuler la vitesse de réaction par une formule empirique du type produit de puissance

$$r = k \cdot p_{HCl}^x \cdot p_{C_3H_6}^y \cdot p_{O_2}^z$$

Enfin, dans une dernière série G, nous avons utilisé de l'oxygène pur à la place d'air et avons sensiblement retrouvé les résultats que nous avions prévus en nous basant sur la formule citée plus haut.

On trouvera dans la figure 8 un aperçu général des différentes conditions et paramètres étudiés dans les séries d'essais.

C H A P I T R E I I I

RESULTATS

A/ - Série A. - Essais préliminaires.

Cette série avait pour but de voir comment se développait la réaction et comment se comportait l'appareillage. L'absorption de l'acide était alors réalisée par barbotage, ce qui entraînait la formation de brouillards rendant l'absorption incomplète.

Le réacteur contenait 380 grammes de catalyseur (fraction 3-4 mm) séché à l'air, ce qui correspond à une hauteur de 49 cm dans le réacteur. Le facteur temps $\left(\frac{W}{F}\right)_{HCl}$ est exprimé par le débit molaire horaire d'HCl rapporté à 1 gr de catalyseur. Les thermoéléments étaient placés aux hauteurs indiquées par la figure 8.

1 - Addition directe de l'acide chlorhydrique en l'absence de l'oxygène.

Cette réaction se réalise avec des rendements excellents même à température ambiante ; ainsi par exemple, pour un mélange équimoléculaire d'acide et de propylène ($n = 0,5$),

ΔT maxima et ΔT minima étant les différences de température observées entre les gaz entrant et le lit du catalyseur, on a noté les résultats suivants :

$\left(\frac{W}{F}\right)_{HCl}$	température d'entrée $T_E^{\circ C}$	ΔT max.	ΔT min.	x %
12,68	20°	30	10	55 %
12,68	50°	50	20	72 %
12,68	130°	80	15	85 %

2 - Fixation de chlore sur la double liaison.

Dans les conditions fixées il fallut vite renoncer à vouloir obtenir des valeurs significatives pour les rendements ; en effet, les excès de température ΔT s'élèvent couramment de 100 à 300°, enlevant toute signification aux conversions obtenues, du fait des réactions secondaires de pyrolyse et de combustion. Ainsi, pour un mélange tel que $m = n = 2$ on a noté :

$(\frac{W}{F})$	température d'entrée T_E	ΔT max.	ΔT min.	conversion x %
12,68	130	40	10	51
12,68	195	70	50	80
12,68	243	113	50	60

3 - Combustion du propylène.

Le taux de combustion du propylène en CO_2 reste inférieur à 4 % du propylène injecté tant que la température reste inférieure à 170°C. Pour des températures plus élevées, toute élévation brutale de la température - injection brutale des réactifs sans azote - conduit à la formation de points chauds et la combustion augmente dans de fortes proportions et, du fait de l'exothermicité de la réaction, la température monte d'autant plus. Il nous est arrivé ainsi de relever au thermo-couple (2) des températures de 450°. Au démontage du réacteur, on s'est aperçu qu'on avait même réussi à fondre la gaine des thermoéléments dans les premiers millimètres de la couche de catalyseur.

4 - Comportement du catalyseur.

Pendant les premiers essais - et spécialement aux températures élevées - on a constaté un dépôt de cristaux jaune foncé sur les parois froides à la sortie du réacteur.

Ces cristaux sont des produits chlorés benzéniques (hexachlorobenzène) chassés par déplacement de l'équilibre de l'intérieur du catalyseur. (Pour éliminer ces dérivés chlorés du catalyseur utilisé lors des séries suivantes, nous l'avons traité avant chaque série d'essais à 280° pendant 10 heures par de l'air, de la vapeur d'eau de l'acide chlorhydrique). Après démontage, on a pu constater la forte carbonisation du catalyseur, ce qui est normal eu égard aux hautes températures développées à l'intérieur de la couche et au taux de combustion élevé du propylène.

B/ - Série B - Essais réalisés en vue d'obtenir une meilleure isothermie.

Pour réduire les excès indésirables de température constatés lors de la série A, nous avons augmenté la surface d'échange entre le catalyseur et le milieu extérieur en le diluant avec un support inerte, - ici des billes de verre de diamètre 2,7 mm - .

1 - Conditions des expériences.

Pour réaliser la série B, 100 gr. de catalyseur ($W = 100$) séché à l'air et représentant un volume apparent de 140 cm^3 , ont été dilués d'une manière homogène avec 390 cm^3 de perles de verre. (Rapport des volumes verre/catalyseur = 2,80). Les billes de verre ont une porosité intergranulaire de 40 % et donc du même ordre que celle du catalyseur. La hauteur du lit de catalyseur dans le tube est alors de 50 cm. La position des thermoéléments est indiquée sur la figure 8.

On s'est attaché à faire varier la température (la température d'entrée T_E allant de 175 à 290°C) et le facteur temps pour des mélanges de composition différente, n variant de 1,3 jusqu'à 2,7 et n de 1,4 jusqu'à 3. Dans l'expression du facteur temps $\frac{W}{F}$ W est exprimé en grammes et F représente le débit horaire molaire total des réactifs.

$$F = N_0 = a + b + c + d = aA^{\frac{1}{2}}.$$

2 - Résultats de la série B.

Les conversions totales obtenues sont rassemblées dans le tableau VIII ci-dessous. ΔT maxima et ΔT minima représentent les différences entre la température d'entrée des gaz et la température maxima et minima relevée dans le lit de catalyseur : on en déduit une température effective moyenne T_M que nous utiliserons comme température représentative.

lative.

Tableau VIII - Résultats de la série B									
n° de l'essai	Temp. entrée $T_E(^{\circ}C)$	ΔT max.	ΔT min.	Temp. moy. $T_M(^{\circ}C)$	n	n	(W/F)	conversion x%	
I	1	197	21	13	214	1,3	1,8	24,4	34
	2	191	20	17	210	1,9	1,9	22,0	35
	3	192	21	18	212	2,5	2,0	19,6	38
	4	190	19	17	208	2,6	1,9	17,4	27
II	1	220	23	18	240	1,5	2,0	25,8	30
	2	225	17	14	240	2,0	2,1	22,4	25
	3	228	21	18	246	2,6	2,0	20,0	28
III	1	192	18	17	210	2,5	2,0	20,0	27
	2	240	25	18	260	2,5	2,0	20,8	28
	3	290	42	17	215	2,5	2,0	20,5	26
IV	1a	194	21	7	207	2,8	3,0	61,0	74
	1	177	15	5	185	2,4	2,3	64,0	72
	2	218	15	6	229	2,6	2,5	65,0	77
	3	270	18	4	281	2,5	2,5	53,4	70
V	4	233	14	7	243	2,5	2,4	64,0	74
	1	175	12	7	185	2,7	2,3	48,7	38
	2	213	13	9	224	2,7	2,4	49,0	44
	3	227	15	10	239	2,6	2,2	49,0	47
VI	4	249	14	9	261	2,6	2,3	49,0	50
	1	176	16	8	198	2,2	2,1	35,6	36
	2	217	13	9	228	2,2	2,1	35,6	30
	3	234	13	9	245	2,2	2,1	35,6	35
A	4	254	19	11	269	2,2	2,1	35,6	36
	1	164	12	10	175	1,1	1,2	39,1	22
	2	170	11	6	179	1,1	1,4	54,9	51
	3	208	11	9	218	1,3	1,4	52,4	45
VII	4	243	14	9	254	1,3	1,4	52,1	45
	1	216	11	9	226	2,7	2,5	61,5	54
	2	215	10	8	224	2,6	2,2	49,0	33

La dilution du catalyseur permet d'avoir des différences de température entre T_E et T_{MAX} de la couche ne dépassant pas 18° (pour des températures $T_E < 240^\circ$), c'est-à-dire que dans le lit même du catalyseur, les différences de température ne dépassent guère 8° entre les points chauds et les plus froids. Voici par exemple le profil des températures pour les quatre essais suivants :

Série B - Profil axial des températures dans le lit de catalyseur							
essai numéro	thermoélément	1	2	3	4	5	6
I 4	température relevée en $^\circ\text{C}$	190	208	209	208	209	207
IV 4		233	247	247	244	243	240
V 1		175	187	184	183	183	182
VI 1		176	192	190	188	188	184

On pourra encore améliorer l'isothermie du réacteur en diminuant la dilution du catalyseur le long de l'axe. Il est clair que ces profils de température sont essentiellement variables avec la conversion et le débit.

On constate d'autre part une diminution du ΔT avec le temps. La cause de cette diminution peut être attribuée d'une part à une augmentation de la conductibilité (au démontage on constate que la masse catalytique et les billes de verre ont pris en masse) et, d'autre part, à une baisse de l'activité du catalyseur. Ce phénomène qui doit être vraisemblablement attribué à une polymérisation du propylène à la surface du catalyseur est signalé dans la littérature (37). Après démontage, la masse de catalyseur est reposée ; on obtient $W = 99$ gr.

Les billes de verre sont traitées par de l'acide nitrique. L'analyse de la solution ainsi obtenue indique que 0,04 gr de cuivre était déposé sur les billes ; le catalyseur a donc perdu environ 0,6 % de cuivre.

Le domaine des temps de contact dans cette série va de $(\frac{W}{F}) = 0$ à $(\frac{W}{F}) = 100$. Les conversions obtenues varient

de 20 à 80 %. Une augmentation de la température d'entrée des gaz T_E se traduit par une augmentation de la conversion obtenue. Pourtant lorsque la température T_E devient trop élevée ($T_E > 240^\circ$) les rendements n'augmentent plus. (Réactions de dégradation) : de plus, le taux de combustion du propylène en général inférieur à 2 % du propylène injecté, croît alors rapidement et peut atteindre des valeurs de 10 %.

C/ - Série C - Influence du facteur température sur la conversion.

Afin de préciser le diagramme conversion - temps de contact seulement esquissé lors de la série B, nous avons commencé par étudier l'influence de la température sur la conversion d'un mélange donné.

1 - Conditions des expériences de la série C.

La série C a été réalisée dans les conditions ci-après : le mélange réactionnel air-propylène-acide chlorhydrique était dans des proportions telles que :

$$n = 4 \cdot \frac{O_2}{HCl} = 2,5$$

$$n = 2 \cdot \frac{C_3H_6}{HCl} = 2,0$$

Le propylène utilisé titrait 96,5 % de pureté, le reste étant composé d'acétylène, éthylène, propane. Pour réduire encore les gradients de température le long de l'axe, le réacteur a été chargé ainsi : le poids total de catalyseur $W = 200$ gr, (correspondant à un volume de 295 cm^3) a été dilué avec 640 cm^3 de

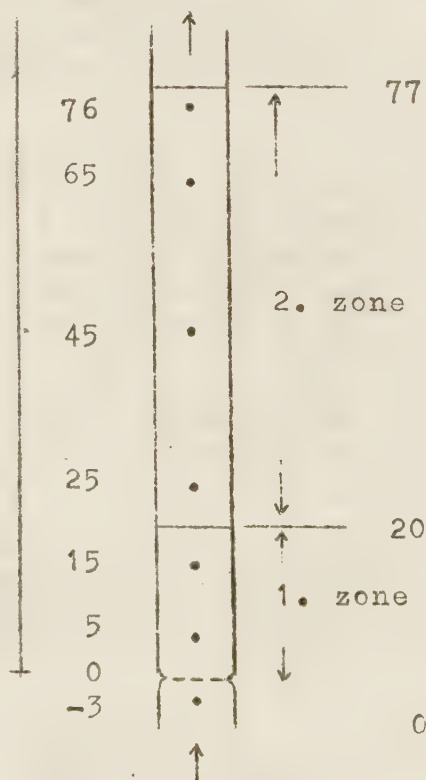


Figure 9 - Série C. Configuration du réacteur.

perles de verre de diamètre 2,7 mm. Dans une première zone, de 0 à 20 cm, on a dilué uniformément 60 cm³ de catalyseur avec 180 cm³ de verre, ce qui correspond à un rapport volumétrique

$$\frac{\text{inerte}}{\text{catalyseur}} = 3$$

Dans le reste du réacteur, on a réparti d'une manière homogène les 235 cm³ de catalyseur restant avec 460 cm³ de verre ($\frac{\text{inerte}}{\text{catalyseur}} = 2$). Le schéma de montage est représenté figure 9 ainsi que la position des thermoéléments dans le lit de catalyseur.

2 - Résultats de la série C.

Les diagrammes de la série C ont été établis sur la base $\left(\frac{W}{F}\right)_{\text{HCl}}$ expression dans laquelle W est en grammes et F représente le débit horaire d'acide chlorhydrique en grammes. Avec $n = 2,5$ et $n = 2$, il vient $A = 4,985$ et

$$\left(\frac{W}{F}\right) = \left(\frac{W}{F}\right)_{\text{HCl}} \times \frac{a \cdot 36,5}{a \cdot A}$$

$$\left(\frac{W}{F}\right) = \left(\frac{W}{F}\right)_{\text{HCl}} \times 7,33$$

Les résultats de la série C sont consignés dans le tableau IX :

Tableau IX - Résultats de la série C

n° de l'essai	Temp. entrée $T_E(^{\circ}\text{C})$	ΔT_{max}	ΔT_{min}	Temp. moy. $T_M(^{\circ}\text{C})$	Temps d'util. (h)	(W/F) HCl	Conver. x %	% C_3H_6 brûlé		
I	1	172	17	10,5	186	6	5,55	63	0,60	
	2	172	18	10,5	186	7	4,20	58		
	3	172	14	10	184	9	6,78	59	0,47	
	4	172	14	9	183,5	11	7,85	60		
	5	172	11	8	181,5	13	9,28	70	0,47	
	6	172	11	7	181	15	10,92	78	0,65	
	7	172	11	7	181	16	12,64	83		
	8	172	14	8	183	18	5,52	55	0,70	
	9	172	12	8	182	19	7,90	60		
	10	172	12	7	181,5	28	5,42	49		
	11	172	10	6	180	30	15,70	83		
	12	172	14	7	182,5	40	5,52	50		
	13	172	12	9	180,5	50	5,52	51	1,45	
	14	174	6	2	178	70	24,00	80		
	15	173	6	3	179	74	23,60	88	1,42	
	17	173	13	8	184	84	5,60	45	0,24	
	18	172	11,5	9	182	91	5,50	42		
	20	174	7	5	180	96	16,00	63	0,43	
	II	1	152	14	9	163,5	21	5,48	50	
		2	154	11	6	162,5	22	6,95	53	
3		154	11	4	161,5	23	7,96	57		
4		154	9	4	160,5	24	10,88	61		
5		152	8	4	158	27	16,3	71		
III	1	200	25	12	218,5	31	5,32	73	1,30	
	2	200	25	12	218,5	33	5,44	73		
	3	202	22	12	219	35	5,44	70		
	4	202	16	8	214	37	10,88	88		
	5	203	13	6	212,5	38	15,82	97	2,85	
	6	203	13,5	6	212,5	59	15,50	98	1,90	
	7	203	14,5	6	213,5	62	15,50	98	0,95	
	10	204	12	5	212	99	11,00	78		
	11	202	15	8	213	101	5,50	62	1,23	
	IV	1	188	12	6	197	42	10,96	76	0,44
2		189	9	3	195	45	16,18	90		
3		189	9	3	195	48	16,18	87	0,54	
4		188	11	4	195,5	64	11,22	83		
5		189	7	3	194	68	21,60	99	0,40	
V	1	218	20	9	232,5	53	11,00	88	2,68	
	2	218	16	7	229,5	56	15,72	93	4,45	

3 - Isothermie de la réaction.

Ainsi qu'il est possible de le constater sur les relevés graphiques des températures, l'isothermie de la réaction est à peu près respectée. Dans les cas les plus défavorables, les gradients de température restent inférieurs à 12° . A titre d'exemple, on a représenté sur la figure 10 le profil des températures le long de l'axe du réacteur, pour la série C IV. La figure 11 représente le profil des températures pour un débit donné $\left[\left(\frac{W}{F}\right)_{HCl} \neq 16\right]$ en fonction de la température d'entrée des gaz T_E ; on constate que plus la température T_E est élevée, moins l'isothermie est bonne. A l'aide des températures maxima et minima dans le lit du catalyseur, on peut définir une température moyenne T_M arithmétique représentative de l'essai. On voit clairement qu'au-dessus de $T_E = 220^{\circ}$ il ne faut plus compter avoir des résultats valables. On remarque aussi très nettement que les excès de température diminuent notablement pour un essai répété après un certain nombre d'heures de marche. Cela provient de la baisse d'activité du catalyseur (voir paragraphe suivant).

4 - Activité du catalyseur.

En réalisant un même essai $(W/F)_{HCl} = 5,5$, $T_E = 172$, après un certain nombre d'heures de marche et en comparant les conversions obtenues, on constate une baisse de l'activité du catalyseur. Les résultats sont reportés sur la figure 12 (temps d'utilisation en abscisse, conversion X en ordonnée). Les chiffres indiqués au-dessus de l'axe des temps correspondent aux températures T_E auxquelles le catalyseur a été soumis.

Ainsi qu'il est possible de le constater sur la figure 12, la décroissance de l'activité du catalyseur représentée par les conversions mesurées dans des conditions identiques peut être approximativement assimilé à une fonction linéaire.

5 - Diagramme de conversion totale.

Pour tracer le diagramme conversion totale en fonction du facteur temps $(W/F)_{HCl}$, nous nous sommes basé sur les essais réalisés entre 30 et 70 heures, en supposant l'activité du catalyseur constante pendant cette pé-

riode. Ce diagramme (figure 13) nous apparaît sous une forme classique.

Des conversions de 95 % sont facilement réalisables. Les conversions augmentent évidemment avec la température tant que celle-ci ne dépasse pas une certaine valeur située aux environs de 220° ; la combustion devient alors élevée et il se produit une décomposition du produit formé avec libération d'acide chlorhydrique (courbe en pointillé C V, $T_M = 230$).

On retrouve ce phénomène dans le cas de l'oxy-chloruration de l'éthylène pour des températures supérieures à 320° (47). Les résultats sont entachés d'erreur provenant des causes suivantes :

- a) - l'erreur commise lors du dosage de l'acide chlorhydrique se situe à environ $\pm 3\%$; plus le débit de l'acide chlorhydrique est élevé, plus l'erreur est faible.
- b) - Fluctuation des débits et différences des profils des températures entre les essais, d'où vitesses de conversion différentes pour une même température moyenne.
- c) - Difficulté de maintenir constant les rapports

$$m = 4 \cdot \frac{O_2}{HCl} \quad \text{et} \quad n = 2 \cdot \frac{C_3H_6}{HCl}$$
- d) - Baisse d'activité du catalyseur. Le domaine $\left(\frac{W}{F}\right)_{HCl}$ compris entre 0 et 4 correspond à des débits d'acide chlorhydrique élevés pour l'appareillage utilisé et qui sont pratiquement irréalisables du fait de l'impossibilité d'assurer des débits élevés constants. Le profil des courbes à l'origine n'est donc pas déterminé exactement.

6 - Combustion du propylène.

A partir des résultats reportés dans le tableau précédent IX, il est possible de représenter le pourcentage de propylène brûlé en fonction des temps de contact, pour différentes températures. Les deux figures 14 montrent d'une manière éloquentes comment la combustion augmente avec la température T_M .

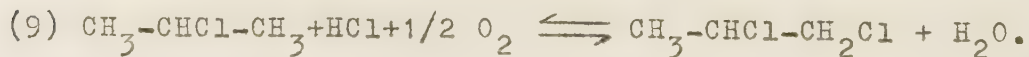
Au-dessus de 215° , la réaction de combustion élève encore l'exothermie et rend difficile sinon impossible toute mesure et toute interprétation.

7 - Composition de la phase organique.

La phase organique est composée presque uniquement de dichloropropane et de chlorure d'isopropyle à côté de traces de chlorure d'allyle. La composition de cette phase est essentiellement fonction de la température et du facteur temps du mélange. Tant que les températures de réaction sont inférieures à 220° , le pourcentage de chlorure d'allyle présent reste inférieur à 0,5 %. Sur le diagramme 15 on a représenté les variations du pourcentage de dichloropropane dans la phase organique α en fonction de la température et en fonction du facteur temps. Connaissant les valeurs de α il est alors possible de décomposer le diagramme 13 conversion totale x -facteur temps en deux diagrammes partiels de conversion x_D et x_M (tableau X), x_D et x_M représentant les conversions partielles de l'acide chlorhydrique nécessaires pour obtenir un mélange de dichloro- et de monochloropropane dans les proportions α mole %.

Tableau X - Conversions partielles x_D et x_M						
Série	$(W/F)_{HCl}$	6	10	14	18	22
C I	x	54	69,5	80	86	90
	α	50	58	63	67	69
	$2 \cdot \alpha / (100 + \alpha)$	0,667	0,734	0,774	0,804	0,817
	x_D	36	51	62	69	73,5
	x_M	18	18,5	18	17	16,5
C II	x	46	59,5	68	73,5	76
	α	18	27	32	36	37
	$2 \cdot \alpha / (100 + \alpha)$	0,305	0,425	0,485	0,536	0,540
	x_D	14	25	33	39,5	41
	x_M	32	35,5	35	34	35
C III	x	75	86	94,5	98,5	99,5
	α	75	83	88	92	94
	$2 \cdot \alpha / (100 + \alpha)$	0,857	0,908	0,936	0,958	0,969
	x_D	64,5	78	88,5	94,5	96,5
	x_M	10,5	8	6	4	3
C IV	x	62	77,5	87,5	94	99
	α	65	72	78	80	83
	$2 \cdot \alpha / (100 + \alpha)$	0,789	0,838	0,876	0,889	0,906
	x_D	49	65	77	83,5	90
	x_M	13	12,5	10,5	10,5	9

Les résultats du tableau X sont reportés sur les deux diagrammes 16 et 17. Pour des températures suffisamment élevées ($T_M > 180^\circ$), on peut constater sur le diagramme 17 une diminution de la conversion x_M avec le facteur temps, ce qui semble signifier que le chlorure d'isopropyle formé réagit vraisemblablement ultérieurement avec de l'acide chlorhydrique et de l'air, suivant l'équation



Le terme x_D dans le diagramme 16 représente en fait la somme des conversions x_1 et x_9 des équations (1) et (9). Comme on peut le constater, la conversion x_9 est faible et x_D assimilable à x_1 . La conversion x_M passe par un maximum qui décroît rapidement avec une augmentation de la température ainsi que le laissait prévoir la variation des constantes d'équilibre avec la température.

8 - Diagrammes de vitesse de la réaction principale.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, la vitesse de la réaction n'est autre que la dérivée de x par rapport à $(W/F)_{HCl}$

$$r = \frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)}.$$

La vitesse sera exprimée en grammes d'HCl convertie par heure et par gramme de catalyseur. Pour différencier les courbes de conversion, nous avons utilisé la méthode du miroir. Elle consiste à placer une règle-miroir en un point de la courbe, de telle sorte que l'image de la courbe soit dans l'alignement de celle-ci. On définit ainsi la perpendiculaire à la tangente ; la précision de cette méthode est amplement suffisante par rapport aux erreurs commises lors de l'établissement des courbes. Les résultats de cette différenciation sont réunis dans le tableau XI à partir duquel on peut tracer les diagrammes 18a et 18b de vitesse r en fonction de la température T_M , et de la conversion x . La valeur des vitesses initiales a été obtenue de plusieurs manières :

Tableau XI - Vitesse de la réaction principale

Préconversion	Température T_M	$(\frac{W}{F})_{HCl}$	$10^2 \cdot r$
$x_1 = 0 \%$	215	0	25
	195	0	13
	180	0	8
	160	0	2,5
$x_1 = 10 \%$	215	0,6	21
	195	1,0	11,5
	180	1,4	7
	160	4,6	2,4
$x_1 = 20 \%$	215	1,2	14
	195	2,0	9
	180	2,8	5,5
	160	7,7	2,1
$x_1 = 30 \%$	215	1,8	12
	195	3,2	8,1
	180	4,7	5
	160	12,4	1,5
$x_1 = 50 \%$	215	3,6	7,06
	195	6,2	4,85
	180	9,7	3,2
$x_1 = 60 \%$	215	5,2	4,75
	195	8,6	3,80
	180	13,2	2,4
$x_1 = 70 \%$	215	7,5	3,4
	195	11,7	2,8
	180	19,0	1,05
$x_1 = 90 \%$	215	10,5	2,9
	195	15,6	2,0
$x_1 = 95 \%$	215	15	1,4
	195	22	1,2

- par différenciation directe
- par extrapolation des courbes $r = f (W/F)_{HCl}$ pour $(W/F)_{HCl} = 0$
- par extrapolation de la courbe $\frac{x_1}{(W/F)_{HCl}}$ pour $(W/F)_{HCl} = 0$
- par extrapolation de $r = f (x)$ pour $x = 0$

Ces différentes méthodes fournissent sensiblement les mêmes valeurs qui sont indiquées dans le tableau XI ($x=0$).

9 - Energie d'activation de la réaction principale.

La vitesse initiale de réaction r_0 est égale au produit de la constante de vitesse k par une fonction F des pressions partielles des différents réactifs qui est constante pour tous les essais de cette série à $(W/F) = 0$

$$r_0 = k \cdot P(x) \quad \text{avec } k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$r_0 = k_0 \cdot P \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

et en passant aux logarithmes, $\log r_0 = \log k_0 \cdot P(x) + \frac{E}{RT}$

En partant sur un graphique $\log r_0$ en fonction de $1/T$ la courbe obtenue doit être une droite de pente

$$Tg \alpha = -\frac{E}{R}$$

Le diagramme 18 a pour $X = 0$ nous fournit les valeurs de r_0 et de T_M réunies dans le tableau XII suivant :

Tableau XII - Vitesse initiale en fonction de la température				
$10^2 \cdot r_0$	$\log 10^2 \cdot r_0$	$T_M(^{\circ}C)$	$T_M(^{\circ}K)$	$10^3 \cdot T_M^{-1}(^{\circ}K)$
25	1,3979	215	488	2,05
18	1,2553	205	478	2,09
13	1,1139	195	468	2,14
8	0,9031	180	453	2,21
5,3	0,7243	170	443	2,26
2,5	0,3979	160	433	2,31

En reportant ces valeurs sur le diagramme 19, on obtient une droite de pente $t_g \alpha = -0,318$, ce qui correspond à $E = -14500$ cal./mole HCl converti en dichloropropane.

D/ - Série D - Influence de la diffusion externe.

Les considérations théoriques sur le phénomène de la diffusion externe et ses influences sur la vitesse de réaction ont été traitées au chapitre I. Nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement dans la série d'essai D l'influence de la diffusion externe.

Pour ce faire, nous avons utilisé 100 grammes de catalyseur usagé provenant de la série C que nous avons chargé dans le réacteur comme il est montré sur la figure 8. Les 145 cm^3 de catalyseur ont été dilués en 2 zones.

- 1ère zone (de 0 à 11 cm) 20 gr. de catalyseur représentant 30 cm^3 ont été dilués avec 90 cm^3 de billes de verre ($\frac{\text{Vol. interne}}{\text{Vol. cata}} = 3,0$)
- 2ème zone (de 11 à 34 cm) 80 gr. de catalyseur représentant 115 cm^3 ont été dilués avec 230 cm^3 de billes de verre ($\frac{\text{Vol. inerte}}{\text{Vol. cata}} = 2,0$)

Les deux derniers essais de la série C étaient les essais C III 10 et C III 11.

Essai n°	T_M	n	n	a (mole HCl/h)	(W/F)	x % mesuré
C III 10	212	2,5	2,0	0,5	11,0	78
C III 11	213	2,5	2,0	1,0	5,5	62
D 1	214	2,5	2,0	0,25	11,0	76
D 22	213	2,5	2,0	0,5	5,5	57

En réalisant deux essais dans les mêmes conditions de température, mais de telle sorte que les vitesses d'écoulement soient deux fois plus faibles (c'est-à-dire que $a = 0,25$, puis $a = 0,5$), nous avons obtenu des conversions de 76 et 57 %, ce qui concorde sensiblement, ainsi qu'il est possible de le constater dans le tableau ci-dessus. Des essais ultérieurs n'ont pu être exécutés, du fait de la rupture du réacteur et de l'introduction d'huile de chauffage dans le lit du catalyseur.

A l'aide des données physiques et des valeurs mesurées pour la vitesse de réaction, nous avons appliqué au cas de l'oxychloruration du propylène les différents critères concernant la diffusion externe et interne ainsi que la détermination de la température à la surface du catalyseur.

1 - Expression mathématique de l'influence de la diffusion externe sur la vitesse de réaction.

La vitesse de transfert de matière d'un courant gazeux à la surface d'un solide peut s'exprimer par l'expression $N = k_g \cdot a_n \cdot (P_g - P_i)$

N = vitesse de transfert (mole/heure, gr. de catalyseur)

P_g = pression partielle du composé A dans le courant gazeux (atm.)

P_i = pression partielle du composé A à la surface du catalyseur (atm.)

a_n = surface externe du catalyseur par unité de poids ($\text{cm}^2/\text{gr.}$)

k_g = constante de vitesse de diffusion (mole/heure, atm. cm).

Pour un réacteur travaillant en continu etant en équilibre, vitesse de réaction et vitesse de diffusion rapportées au même composé seront identiques. On peut alors écrire $r = k_g \cdot a_n \cdot (P_g - P_i)$, r étant la vitesse de réaction rapportée à l'unité de poids du catalyseur. La constante k_g est fonction de la nature du gaz, des propriétés du mélange et des conditions de turbulence. Ces conditions varient selon le type de réacteur utilisé et quelques données expérimentales permettent d'estimer k_g pour différents cas.

Une fois k_g connu, l'expression précédente permet de calculer la différence des pressions partielles dans le courant gazeux et à la surface du catalyseur.

Yang et Hougen (40, 41) ont choisi cette différence Δp comme critère de l'influence de la diffusion. Le rapport de cette différence à la pression partielle est une caractéristique de l'influence de la diffusion sur la vitesse de réaction mesurée.

Yang et Hougen ont développé des équations analogues à celles calculées par Wilkie et du type suivant :

$$J_d = \text{const.} \times (\text{Sc})^{2/3} = \alpha \cdot (\text{Re})^{-n} \quad \text{soit}$$

$$J_d = \frac{k_g \cdot M_n \cdot p_f}{G} \times \frac{\left(\frac{\mu}{G \cdot D_{Am}}\right)^{2/3}}{\mu} = \frac{\alpha \cdot (d_p \times G)^{-n}}{\mu}$$

α , n = constantes dont la valeur dépend du nombre de Reynolds

J_d = nombre sans dimension, fonction du nombre de Reynolds

M_n = poids moléculaire (gr.)

p_f = facteur de pression

a_n = surface externe par gramme de catalyseur ($\text{cm}^2/\text{gr.}$)

a_p = surface externe par grain de catalyseur (cm^2)

G = débit massique rapporté à la section du tube "mass velocity" ($\text{gr./cm}^2, \text{sec}$)

Sc = nombre de Schmidt

μ = viscosité dynamique (gr./cm., sec.)

D_{Am} = coefficient moyen de diffusion de A dans le mélange réactionnel ($\text{cm}^2/\text{sec.}$)

G = densité (gr./cm^3)

r = vitesse de conversion de A (mole/sec., gr. cata.)

d_p = diamètre d'un grain de catalyseur (cm).

En tirant k_g de l'expression précédente et en le reportant dans la première équation, on obtient la formule suivante :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{\sqrt{a_p \cdot r \cdot M_n \cdot p_f}}{p_A \cdot \mu \cdot a_n} \right] \times \left[\frac{\mu}{\rho \cdot D_{AM}} \right]^{2/3} \times \left[\frac{\sqrt{a_p \cdot G}}{\mu} \right]^{n-1}$$

L'expression $\sqrt{a_p}$ provient du fait que $d_p = \sqrt{\frac{a_p}{\pi}}$.
Le facteur $\sqrt{\pi}$ est inclus dans les valeurs de Re et de α .
Les valeurs de α et de n sont les suivantes :

$$\text{pour Re} = \frac{\sqrt{a_p \cdot G}}{\mu} < 620 \quad \alpha = 2,44 \quad n = 0,51$$

$$\text{Re} = \frac{\sqrt{a_p \cdot G}}{\mu} > 620 \quad \alpha = 1,25 \quad n = 0,41.$$

L'influence de la diffusion est directement proportionnelle à la vitesse de réaction. Pour une réaction très rapide, p_i sera faible et l'expression $-p_A/p_A$ tendra vers la valeur 1. La vitesse de réaction sera entièrement contrôlée par la diffusion. Plus la vitesse est lente, plus p_i sera grand et $\Delta p_A/p_A$ tendra vers la valeur 0. On considère l'influence de la diffusion comme négligeable lorsque l'expression $\Delta p_A/p_A$ est inférieure à 1 %.

Pour déterminer l'influence de la diffusion dans nos essais, nous avons choisi un cas défavorable pour lequel nous devons avoir une valeur élevée de l'expression $\Delta p_A/p_A$.

Nous avons fait les calculs pour les conditions suivantes :

- température d'entrée $T_E = 190^\circ\text{C} = 463^\circ\text{K}$
- facteur temps $(W/F)_{\text{HCl}} = 16$
- conversion de l'acide chlorhydrique $x_{\text{HCl}} = 90\%$ (pour simplifier nous négligerons les équations de combustion et d'addition)
- les constituants du mélange réactionnel air-acide chlorhydrique - propylène sont dans les rapports suivants :

$$\frac{4 \cdot \text{O}_2}{\text{HCl}} = 2,5 \quad \frac{2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6}{\text{HCl}} = 2,0$$

- a) - Détermination de la fraction molaire de l'acide chlorhydrique.

	nombre de moles avant la réaction	nombre de moles après la conversion x_{HCl}
HCl	a	a (1-x)
O ₂	a.0,625	a/4.(2,5-x)
H ₂ O	0	ax/2
C ₃ H ₆	a	a (1-x/2)
C ₃ H ₆ Cl ₂	0	ax/2
N ₂	a.(2,36)	a.2,36
Total	a.4,985	a.(3,985-3/4x)

Suivant les conditions initiales $a=0,342$ et $x=0,9$

	avant réaction		après réaction		valeur moyenne	
	mole	fract.mole	mole	fract.mole	mole	fract.mole
HCl	0,342	0,2008	0,0342	0,0232	0,1883	0,1170
O ₂	0,214	0,1258	0,1370	0,0930	0,1755	0,1104
H ₂ O	0,	0,	0,1359	0,1406	0,0769	0,0485
C ₃ H ₆	0,342	0,2008	0,1880	0,1278	0,2650	0,1670
C ₃ H ₆ Cl ₂	0,	0,	0,1539	0,1046	0,769	0,0484
N ₂	0,806	0,4730	0,8060	0,5470	0,8060	0,5070
Total	1,704	1,0004	1,473	1,0002	1,5886	1,008

b) - Détermination du poids moléculaire moyen $\bar{M}$.

	HCl	O ₂	H ₂ O	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆ Cl ₂	N ₂	Total
Poids mol.	36,5	32	18	42	113	28	
x_i	0,117	0,110	0,0484	0,1670	0,0484	0,507	
$x_i \cdot M_i$	4,3	3,65	0,87	7,0	5,49	14,2	35,5

$$\bar{M} = x_i \cdot M = 35,5$$

Les 1,59 moles/heure de mélange pèsent sensiblement 56,5gr.

c) - Densité du mélange à 190°C.

Le volume occupé à 190°C est $V = 22,4 \cdot 1,59 (1 + t) = 60,5$ litres.

La densité est donc $56,5 / 60,5 = 0,935 \text{ gr./l.} = 9,35 \cdot 10^{-4} \text{ gr./cm}^3$.

d) - Calcul de la viscosité moyenne d'après Johnson et Huang (48).

selon la formule suivante :

$$\mu = 4,53 \cdot (M)^{0,5} \left(x \frac{P_{kr}^{2/3}}{T_{kr}} \right) \times T^{0,783} \left[\text{gr/cm, sec.} \right]$$

T_{kr} et P_{kr} sont les températures et pressions critiques.

On introduit les valeurs moyennes $\bar{P}_{kr} = x_i \cdot P_{i\ kr}$

$$\bar{T}_{kr} = x_i \cdot T_{kr}$$

	x_i	P_{kr}	$x_i \cdot P_{kr}$	T_{kr}	$x_i \cdot T_{kr}$
HCl	0,1170	83,0	9,72	324	37,9
O ₂	0,1104	49,7	5,50	154	17,0
C ₃ H ₆	0,1670	45,3	7,56	365	61,
C ₃ H ₆ Cl ₂	0,0484	53,0	2,56	561	27,2
H ₂ O	0,0484	217,5	10,52	647	31,4
N ₂	0,5070	33,5	17,00	126	64,0
valeur moyenne			52,9		238,5

En reportant ces valeurs dans l'équation citée, on obtient :

$$\mu = 1,91 \cdot 10^{-4} \text{ poises (gr./cm.,sec.)}$$

e) - Calcul de coefficient de diffusion D_{Am} de HCl dans le mélange réactionnel.

Nous utiliserons pour calculer D_{Am} la formule de Gilliland pour les mélanges binaires (49)

$$D_{AB} = 0,0043 \frac{T^{3/2}}{P (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}$$

Dans cette formule, V est le volume moléculaire que l'on obtient d'après la loi de Kopp à partir des volumes atomiques.

La formule de Fairbanks et Wilkie permet de passer à un mélange à plusieurs composés (50)

$$D_{Am} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}} + \dots}$$

Dans cette formule x représente les fractions molaires de chacun des composés et $D_{AB} \dots$ les coefficients binaires de diffusion.

Les valeurs des volumes atomiques sont données par Scheibel (51).

Tous calculs faits, il vient $D_{Am} = 0,204 \text{ cm}^2/\text{sec.}$

f) - Vitesse de conversion de l'acide chlorhydrique.

0,9.0,342 = 0,308 mole d'HCl sont converties par heure :

$W = 200 \text{ gr. } r = 0,308 / 200.3600 = 4,28 \cdot 10^{-7} \text{ mole HCl/sec.,gr.}$

g) - Calcul du facteur de pression p_f .

Ce facteur est défini par Hougen et Watson comme étant la moyenne logarithmique de la pression partielle du composé diffusant dans le courant gazeux et la surface du catalyseur. Dans le cas le plus défavorable elle est nulle. C'est cette valeur que nous adopterons par la suite.

$$p_f = \frac{(\pi - p_g) - (\pi - p_i)}{\ln \frac{(\pi - p_g)}{(\pi - p_i)}} \neq 1 \quad \begin{array}{l} p_g = 0,0822 \text{ atm} \\ \pi = \text{pression totale} = 1. \end{array}$$

Les valeurs de a_n et a_p ont été définies précédemment $a_n = 15,3 \text{ cm}^2/\text{gr.}$
 $a_p = 0,52 \text{ cm}^2.$

h) - RESULTATS.

En reportant ces valeurs dans l'équation générale, on obtient un nombre de Reynolds modifié de 33, ce qui détermine n et α . Tous calculs faits, on trouve :

$$\frac{\Delta p_A}{p_A} < 1 \%$$

Cela signifie que dans les conditions fixées, l'influence de la diffusion externe est inférieure à 1,0 % dans les cas les plus défavorables ($p_i = 0$), c'est-à-dire qu'elle est négligeable. Ce calcul est en accord avec l'expérience pour $W_1 = W_0/2$ et $F_1 = F_0/2$ on retrouve la même conversion D (série D).

2 - Diffusion dans les pores. Critère de Weisz.

Pour que l'efficacité d'un catalyseur soit égale à l'unité, il faut que les conditions dans lesquelles se déroule l'expérience satisfassent au critère de Weisz.

Ce critère s'exprime ainsi : si l'expression

$$a = r_{\text{eff.}} \cdot \frac{1}{C_o} \cdot \frac{R_o^2}{D_{\text{eff}}}$$

est inférieure à b qui varie de 0,6 pour des réactions du premier ordre à 6 pour des réactions d'ordre 2, il n'y a pas de diffusion dans les pores. Dans l'expression de a, les symboles ont la signification suivante :

r_{eff} = vitesse de conversion effective mesurée

C_o = concentration du composé A à la surface du catalyseur

R_o = rayon de la sphère équivalente à un grain de catalyseur

D_{eff} = coefficient de diffusion effective.

Récemment, Weisz et Hicks (44) ont étendu la validité de cette équation au cas des réactions exothermiques en ajoutant un facteur exponentiel. La condition généralisée s'écrit :

$$r_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{C_o} \cdot \frac{R_o^2}{D_{\text{eff}}} \cdot e^{\frac{\gamma \cdot \beta}{1 + \beta}} < 1$$

dans cette expression $\gamma = \frac{E}{RT_o}$ $\beta = \frac{C_o \cdot (-\Delta h) \cdot D_{\text{eff}}}{\lambda_{\text{eff}} \cdot T_o}$

E = énergie d'activation

T_o = température du courant gazeux

ΔH = enthalpie de la réaction

λ_{eff} = conductibilité thermique effective.

Les applications de cette formule sont nombreuses ; entre autre, on peut ainsi déterminer directement quelle est la dimension des grains de catalyseur à ne pas dépasser, ou inversement, déterminer la température à partir de laquelle les résultats seront faussés par la diffusion.

En appliquant cette formule à notre réaction pour les conditions suivantes :

- $C_0 = 0,210 \cdot 10^{-5}$ (mole HCl/cm³ espace réactionnel)
- $r_{\text{eff}} = 0,911 \cdot 10^{-7}$ (mole HCl convertie/sec., cm³ espace catalytique)
- $D_{\text{eff}} = 1,73 \cdot 10^{-3}$ cm²/sec. (diffusion Knudsen)
- $E = -14.500$ (cal./mole HCl convertie)
- $T_0 = 473$ °K
- $\Delta H = -25.000$ (cal./mole HCl convertie)
- $R_0^2 = 3,24 \cdot 10^{-2}$ (cm²)
- $K_{\text{eff}} = 0,1$ (Kcal./m., h.) = $0,28 \cdot 10^{-3}$ (cal./cm.sec.)

Tout calcul fait, il vient $\gamma = 15,3$ et $\beta = 0,68 \cdot 10^{-3}$, soit $\frac{\gamma \cdot \beta}{\beta + 1} = 0,010$ et $e^{0,010} = 1,00$ et la

valeur de l'expression totale a est de 0,6 : nous sommes donc assurés dans nos essais d'avoir un taux d'utilisation du catalyseur égal à l'unité.

3 - Détermination des températures à la surface du catalyseur.

En complète analogie avec les équations que nous avons mentionnées pour les transferts de matière, il est possible d'établir des équations identiques pour les échanges de chaleur entre un grain du catalyseur et le courant gazeux. Là encore, le gradient de température sera fonction de l'épaisseur du film gazeux laminaire dont s'entoure chaque grain de catalyseur, c'est-à-dire du nombre de Reynolds.

$$J_h = \text{const.} (Pr)^{2/3} = \alpha \cdot (Re)^{-n}$$

$$J_h = \left(\frac{h_G}{C_p \cdot G} \right) \times \left(\frac{C_p \cdot \mu}{k_f} \right) = \alpha \cdot \left(\frac{G}{A_v \cdot \phi \cdot \mu} \right)^{-n}$$

Le coefficient de transfert de chaleur h_G est lié au gradient de température par la relation

$$r \cdot \Delta H = h_G \cdot a_m \cdot \phi \cdot (t - t_i)$$

Finalement on aboutit à la relation

$$\Delta t = \frac{r \cdot \Delta H}{a_m \cdot \phi ; C_p \cdot G_M} \cdot \left(\frac{C_p \cdot \mu}{k_f} \right)^{2/3} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot (Re)^{-n}}$$

Dans ces formules, les symboles ont les significations suivantes :

t = température du courant gazeux

t_i = température à la surface du catalyseur

ΔH = enthalpie de la réaction

r = vitesse de la réaction

a_m = surface externe d'un grain de catalyseur

a_v = surface externe d'un grain de catalyseur rapportée à l'unité de volume de lit de catalyseur

ϕ = facteur correctif de la forme des grains de catalyseur

C_p = capacité calorifique par unité de masse

G = débit massique rapporté à la section du tube

G_M = débit molaire rapporté à la section du tube

μ = viscosité dynamique

k_f = conductibilité thermique du fluide

Pr = nombre de Prandl (0,8 pour les gaz).

Pour faciliter la résolution de cette équation, certains auteurs comme Hougen (41) l'ont mise sous forme de nomogramme.

Nous avons appliqué cette équation à l'étude des conditions dans lesquelles nous avons réalisé nos essais. En nous basant sur le même exemple que nous avons utilisé pour l'étude de l'influence de la diffusion et pour lequel nous avions

$$T = 190^{\circ}\text{C} = 463^{\circ}\text{K} \quad n = 4 \text{ O}_2/\text{HCl} = 2,5$$

$$n = 2 \text{ C}_3\text{H}_6 / \text{HCl} = 2,0$$

$$(W/F)_{\text{HCl}} = 16$$

nous avons d'abord calculé les valeurs des différentes constantes :

$$\Delta H = 25.10^3 \text{ cal./mole HCl convertie}$$

$$a_n = 15,3 \text{ cm}^2/\text{gr. de catalyseur}$$

$$a_v = 10 \text{ cm}^2/\text{unité de volume du lit de catalyseur}$$

$$\phi = 0,9$$

$$\text{Pr} = 0,8$$

$$C_p = 10 \text{ cal./mole, degré}$$

$$r = 4,28.10^{-7} \text{ mole HCl/sec. gr. de catalyseur}$$

$$G = 0,9.10^{-3} \text{ gr/cm}^2, \text{ sec.}$$

$$G_M = 0,246.10^{-4} \text{ mole HCl/cm}^2, \text{ sec.}$$

$$\mu = 1,9.10^{-4} \text{ poise.}$$

On calcule ensuite les diverses expressions :

$$\text{Re} = \frac{G}{a_v \cdot \phi \cdot \mu} = 0,515$$

$$Q = \frac{r \cdot \Delta H}{a_n \cdot \phi \cdot C_p \cdot G_M} = 3,14$$

En reportant les valeurs de ces 2 paramètres, on peut lire sur le nomogramme $\Delta t = 1,7^{\circ}\text{C}$.

Dans les essais les plus défavorables, on est ainsi assuré de ce que les gradients de température entre le courant gazeux et la surface du catalyseur ne dépasseront pas un ordre de grandeur de 2°C .

E/ - Série E - Influence de l'excès d'air sur les conversions.

La série E avait pour but d'étudier l'influence du paramètre

$$m = 4.0_2, \text{ la température et le paramètre } \frac{\text{HCl}}{\text{HCl}}$$

$$n = 2 \frac{\text{C}_3\text{H}_6}{\text{HCl}}$$

étant maintenus à des valeurs constantes. Elle a été réalisée dans les conditions suivantes :

le mélange réactionnel propylène - acide chlorhydrique - air a été maintenu dans les proportions telles que $n = \frac{2}{a} b = 1,4$ et m variant de 1,3 à 4,0. Le propylène

utilisé dans cette série titrait 99 % de pureté. On s'est efforcé tout au long des essais de maintenir la température à 192°C .

Pour avoir la meilleure isothermie possible, la quantité de catalyseur ($W = 150$ gr, fraction 3 à 4 mm) a été diluée avec des billes de verre ($\phi = 2,7$ mm) en trois zones de concentration différentes, (figure 20) :

1ère zone : de 0 à 20 cm, 60 cm³ de

catalyseur

180 cm³ de verre $\left(\frac{V_{\text{inerte}}}{V_{\text{cata.}}}\right) = 3$

2ème zone : de 20 à 43 cm, 80 cm³ de

catalyseur

200 cm³ de verre $\left(\frac{V_{\text{inerte}}}{V_{\text{cata.}}}\right) = 2,5$

3ème zone : de 43 à 59 cm, 156 cm³ de

catalyseur

112 cm³ de verre $\left(\frac{V_{\text{inerte}}}{V_{\text{cata.}}}\right) = 2,0$

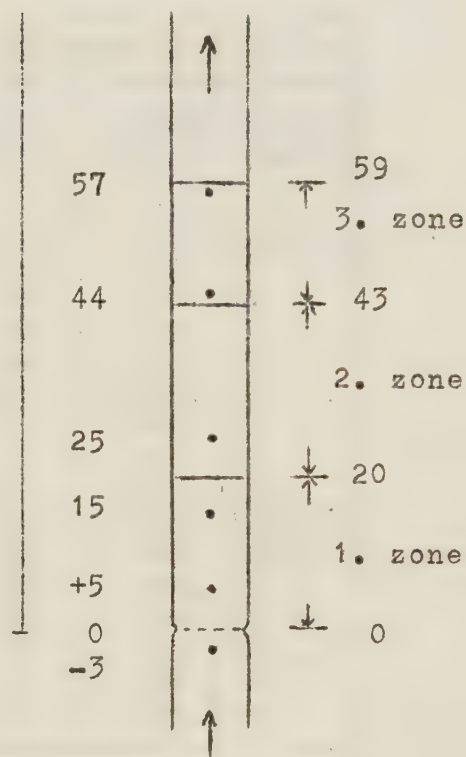


Figure 20 - Série E, F, G.
configuration du réacteur.

Ainsi qu'il a été mentionné dans l'expression des temps de séjour (W/F), W est exprimé en grammes de catalyseur et F représente le nombre total de moles N_0 passant par heure dans le réacteur. Ainsi, s'étant fixé un (W/F) et une valeur de n déterminée, on déduira facilement les valeurs des débits molaires horaires a , b et c en fonction de n .

En effet :

$$n = \frac{4c}{a} \quad n = \frac{2b}{a} \quad N_0 = a \cdot A = a \left(1 + \frac{n}{2} + n \times \frac{4,78}{4}\right)$$

- Résultats de la série E.

Les résultats de la série E sont rassemblés dans le tableau XIII.

Tableau XIII - Résultats de la série E

Nr de l'essai	Temp. $T_E(^{\circ}\text{C})$	ΔT max	ΔT min.	Temp. $T_M(^{\circ}\text{C})$	n	Temps util. (h)	(W/F)	$x\%$	$\alpha\%$	% C_3H_6 brûlé		
I	3	176	20	10	191	1,7	5,5	51	42	37	0,54	
	4	176	16	9	189	2,0	8	50	47			
	5	176	16	10	189	2,2	10	51	48	43	2,25	
	6	176	16	11	190	2,5	11,5	51	49			
	7	175	15	10	188	3,0	13	51	49	45	1,06	
	8	176	17	9	189	1,3	15	51	31		0,57	
	9	179	15	11	192	2,0	18	50	47	41,5		
	10	180	12	10	191	3,7	20	53	50	54	2,77	
	11	180	13	10	192	2,0	31	50	41			
	12	181	13	10	192	2,0	41	50	39,5			
	13	182	13	10	193	2,0	47	50	42			
	14	181	15	11	194	2,0	73	50	38			
	15	184	15	10	196	2,0	86	50	39			
	16	183	12	9	193	2,0	112	50	34			
	17	184	10	6	192	2,0	141	50	31			
	II	1	179	18	13	194	2,0	22	33	39	44	1,00
		2	177	17	14	192	2,5	25	34	38,5	50	2,30
3		180	14	11	192	3,2	28	36	38	56	2,50	
4		179	17	13	194	1,5	30	34	35	34		
III	1	183	11	6	191	1,5	33	99	48	56		
	2	184	9	5	191	2,0	35	100	52	65	0,67	
	3	183	8	7	190	3,5	38	100	61	86	2,30	
IV	1	182	14	8	193	1,5	49	74	47	43		
	2	182	12	8	192	2,0	51	75	45,5	55		
	3	185	10	7	193	3,5	53	75	48,5	75		

N.B. - Les essais marqués d'un astérisque correspondent aux mesures de l'activité du catalyseur.

1 - Isothermie de la réaction.

Grâce à la répartition du catalyseur en trois zones de dilution différente, le cours de la réaction se déroule d'une manière sensiblement isotherme. Des résultats indiqués sur le tableau XIII, il ressort que les différences de température entre le point le plus chaud et le plus

froid du lit de catalyseur sont inférieures à 10° . Sur le diagramme 21, on a représenté la température d'entrée T_E et les températures maxima et minima relevées pour les différents essais. On peut y constater la baisse de ces différences de température avec le nombre d'heures d'utilisation du catalyseur, baisse provenant d'une conversion plus faible. Nous avons au fur et à mesure augmenté la température T_E de façon à avoir une température moyenne T_M sensiblement constante et égale à 192°C .

2 - Activité du catalyseur. Diagramme de conversion.

Pour contrôler le changement d'activité du catalyseur, nous avons répété le même essai après des intervalles de temps donnés (Essais I 4, I 9, I 11, I 12, I 13). Les résultats sont reportés sur la figure 21. On peut constater que la baisse d'activité y est relativement faible dans l'intervalle de temps donné et les résultats seront applicables tels quels.

On a réalisé diverses séries I, II, III et IV correspondant aux différents temps de séjour suivants :

Série	I	(W/F) = 50	figure 22
	II	(W/F) = 34	figure 23
	III	(W/F) = 100	figure 24
	IV	(W/F) = 75	figure 25.

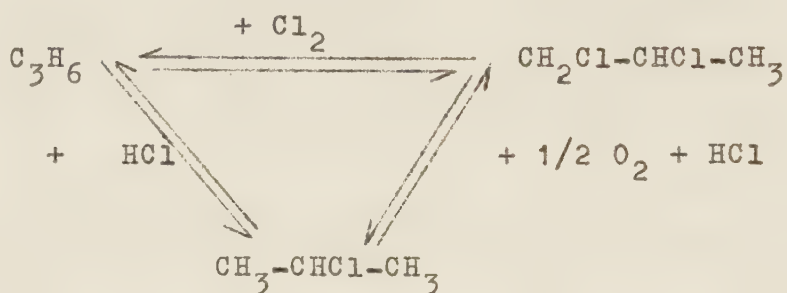
Sur chacune de ces figures sont reportés la conversion totale x mesurée, le pourcentage α de dichloropropane dans la phase organique et x_D , la conversion de l'acide chlorhydrique rapportée au dichloropropane.

En portant ces différentes valeurs de x_D pour $n = \text{constante}$ en fonction des facteurs-temps, on obtient les courbes représentées sur le diagramme 26. D'une manière identique on peut représenter les variations de la conversion x_M en fonction des facteurs-temps.

On constate alors que :

- a) - la conversion x_M passe par un maximum et diminue d'autant plus rapidement que la pression partielle d'oxygène est élevée.
- b) - plus la pression partielle de l'oxygène est élevée, plus ce maximum est faible ; pour $m = 1,3$, $x_M \text{ max} = 20$, pour $m = 4,0$, $x_M = 13$, et plus les facteurs-temps pour lesquels il a lieu, sont faibles.

Cela signifie donc que le chlorure d'isopropyle formé disparaît d'autant plus vite que la pression partielle d'oxygène est plus élevée, soit en réagissant ultérieurement avec de l'acide chlorhydrique libre et de l'air en donnant du dichloropropane (réaction (9)), soit en se décomposant en acide chlorhydrique et en propylène selon le schéma suivant :



En supposant le chemin 9, on peut expliquer pourquoi les courbes x_D (figure 26) ont un profil aussi irrégulier.

Les différences entre $x_M \text{ max}$ et x_M pour un temps de séjour déterminé correspondent à la conversion selon la réaction (9) x_9 . En se rappelant que $x_D = x_1 + x_9$, il est possible de corriger le diagramme 26 et obtenir la conversion x_1 en fonction des temps de séjour. Ce diagramme $x_1 = f(W/F)$ est représenté sur la figure 27.

3 - Combustion du propylène.

Les résultats de l'analyse des gaz résiduaux sont indiqués dans le tableau XIII. En portant le pourcentage de propylène brûlé en fonction des différentes

valeurs du paramètre n , on obtient le graphique représenté sur la figure 28. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, le taux de combustion augmente avec les valeurs croissantes de n ainsi qu'avec des temps de contact plus élevés. La combustion reste toujours inférieure à 3 %.

4 - Composition de la phase organique.

Ainsi que l'on pouvait le prévoir, le paramètre n a une forte influence sur la composition de la phase organique. Les résultats indiqués sur les diagrammes partiels sont repris sur la figure 29a et figure 29b, et illustrent clairement les variations de α avec les différents paramètres.

F/ - Série F - Influence de rapport propylène/acide chlorhydrique sur les conversions.

Afin de déterminer l'influence du paramètre $n =$
 $2 \frac{\text{C}_3\text{H}_6}{\text{HCl}}$, nous avons fait varier ce dernier de 0,8 à 5, en maintenant la température moyenne T_M constante aux environs de 193°C et en fixant la valeur de n à 3,0 ; cette série a été réalisée immédiatement à la suite de la série E, c'est-à-dire avec un catalyseur ayant déjà 50 heures de service. L'empilement du catalyseur et l'emplacement des thermocouples sont représentés sur la figure 20.

1 - Activité du catalyseur.

Pour contrôler l'activité du catalyseur, nous avons continué à réaliser le même essai de la série E ($T_M = 192^\circ\text{C}$, $W/F = 50$, $n = 1,4$, $n = 2,0$), après un certain nombre d'heures de service.

Tous les essais tests réalisés pendant les séries E, F, G, sont portés sur la figure 30. On peut y constater que pendant la série F, l'activité du catalyseur est restée sensiblement constante.

2 - Résultats. Diagramme de conversion totale.

Les résultats de la série F sont réunis dans le tableau XIV.

Tableau XIV - Résultats de la série F										
Essai nr	Temp. T_E	ΔT max	ΔT min	Temp. T_M	(W/F)	n	α %	%C ₃ H ₆ brûlé	Temps util. (h)	x %
A 1	181	17	13	196	50	4,0	67	1,10	55	79
2	179	18	12,5	194	50	3,0	66	1,40	57	67
3	180	15	12	193	50	2,0	65		59	56
4	182	10	8	192	50	1,0		1,77	62	32
5	185	12	8	195	50	0,8	66		63	24
6	179	16	10	192	50	6,8			70	83
7	179	15	12	193	50	5,0			60	84
B 1	177	20	16	195	33	4,1		1,40	65	64
4	180	18	13	195	33	2,0	60	0,42	75	45,5
5	183	18	11	197	33	0,9	61		77	24
C 1	185	11	3	192	99	4,0	82	0,80	80	95
2	186	12	8	196	95	2,0	81	1,02	82	75,5
3	188	9	6	195	100	1,0	79		84	50

A l'aide de ce tableau, il nous est alors possible de tracer le diagramme 31a conversion totale X en fonction de n pour des temps de séjour différents, et réciproquement, le diagramme 31b conversion - facteur temps pour différentes valeurs de n. Cette figure met en évidence le rôle primordial que le facteur n joue sur les conversions (malgré les effets de dilution).

Les différences de température le long de l'axe du réacteur sont comprises entre 3 et 7° suivant les cas, ce qui est très acceptable vu les conditions opératoires ; les températures d'entrée T_E s'échelonnent de 179 à 188° afin d'avoir une température moyenne sensiblement égale à 193°C.

Le taux de combustion de propylène reste très modéré, de l'ordre de 1 %.

3 - Composition de la phase organique. Diagrammes de conversion partielle.

Les résultats de l'analyse chromatographique font apparaître que la composition de la phase organique ne varie pratiquement pas avec le facteur n . (figures 32a et 32b).

La température et l'excès d'air étant fixés, seul intervient le facteur temps.

Ainsi que nous l'avons fait dans les séries C et E, nous pouvons déduire les diagrammes partiels x_D et x_M depuis le diagramme conversion totale. C'est ainsi que nous obtenons les diagrammes 33a et 33b, qui découlent les uns des autres par simple changement de variable. Là encore, on constate que la conversion x_M passe par un maximum, puis diminue avec des facteurs temps croissants par suite d'une chloruration ultérieure. Ce maximum est d'autant plus élevé que l'excès de propylène est plus grand.

Enfin, des diagrammes x_D et x_M - facteur temps, figure 33b et figure 34b -, on peut déduire la figure 35 décrivant les variations de la conversion x_1 avec des facteurs-temps différents.

4 - Diagramme de vitesse de la conversion de l'acide chlorhydrique selon x_D .

Les résultats de la différenciation des courbes de la figure 34b, conversion x_D en fonction du facteur-temps, sont réunis dans le tableau suivant (tableau XV) :

Tableau XV - Série F - Vitesse de réaction

(W/F)	n	x_D %	$10^2 \cdot \text{tg} \alpha$
100	0,5	24	0,083
	1	45	0,311
	2	68	0,362
	3	79	0,305
	4	85	0,283
	5	87	0,310
80	0,5	21	0,196
	1	39	0,326
	2	59	0,406
	3	71	0,450
	4	78	0,375
	5	80	0,375
60	0,5	17	0,255
	1	32	0,385
	2	50	0,530
	3	61	0,542
	4	69	0,541
	5	71	0,536
40	0,5	12,5	0,306
	1	24	0,426
	2	38	0,624
	3	48	0,792
	4	55	0,764
	5	60	0,784
20	0,5	7	0,351
	1	14	0,581
	2	21	0,854
	3	28	1,105
	4	33	1,161
	5	60	1,315

Sur le diagramme 36, on a représenté les résultats du tableau XV. Les valeurs des vitesses initiales ont été obtenues par les trois méthodes indiquées lors de l'analyse des résultats de la série C ; la valeur moyenne est indiquée ici :

n	0,5	1	2	3	4	5
$10^2 \cdot r_0$	0,40	0,90	1,30	1,75	2,20	2,70

C H A P I T R E I V

RECHERCHE ET APPLICATION D'UNE FORMULE EMPIRIQUE

A L'OXYCHLORURATION DU PROPYLENE

- A/ - Recherche d'une formule empirique rendant compte des variations de la vitesse de la réaction principale avec les différents facteurs.

La théorie de Langmuir-Hinshelwood appliquée aux vitesses de réactions catalytiques conduit à des formules de type général suivant :

$$r = \frac{(\text{terme cinétique}) \times (\text{terme potentiel})}{(\text{terme d'adsorption})^n}$$

Dans cette expression, n représente le nombre de centres actifs intervenant dans le mécanisme considéré. Suivant le mécanisme considéré et l'étape déterminante adoptée, on est conduit à des expressions différentes de r.

On peut déduire quelle est l'étape déterminante à partir des formes des courbes représentant les variations de la vitesse initiale r_0 avec la pression ou la concentration, ce qui nous permet de choisir l'équation de la vitesse correspondante au mécanisme adopté. On détermine alors la valeur des constantes intervenant dans l'équation. Après intégration de la formule, on doit retrouver les courbes expérimentales $x = f(W/F)$.

La théorie de Hinshelwood repose sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui se heurte à quelques critiques : l'interaction entre les molécules adsorbées est négligée (ce qui implique que la quantité de gaz adsorbé n'a pas d'influence sur la vitesse d'adsorption, ou encore que la chaleur d'adsorption doit être une constante indépendante de la quantité de gaz adsorbé) ; l'équation de Langmuir prévoit que l'addition d'un gaz fera décroître la quantité du 1er gaz adsorbé, ce qui n'est pas toujours vrai (adsorption des mélanges hydrogène-azote et hydrogène-oxyde de

carbone). Dans la formule de Langmuir, une telle adsorption se traduit par la présence d'un terme négatif au dénominateur

$$r = \frac{k \cdot \left(p_A - \frac{p_B}{K} \right)}{1 + K_A \cdot p_A - K_B \cdot p_B}$$

Or, cette adsorption est considérée comme impossible et tout mécanisme de réaction conduisant à un coefficient d'adsorption négatif est automatiquement éliminé.

Une autre conséquence désagréable est la complexité mathématique de l'expression de la vitesse qui devient rapidement insurmontable pour les cas relativement complexes.

Etant donné que pour des projets techniques il n'est pas indispensable de connaître le mécanisme exact de la réaction, certains auteurs ont essayé d'employer pour l'expression de la vitesse des formules empiriques qui soient plus simples et qui permettent d'établir une corrélation entre les résultats.

C'est ainsi que S. Wheeler (45) recommande l'utilisation d'une formule produit de puissance du type

$$r = k \cdot p_A^x \cdot p_B^y \cdot p_C^z \dots$$

dans laquelle p_A , p_B , p_C sont les pressions partielles des réactifs A et B et éventuellement d'un gaz étranger inerte C, et k , x , y , z , étant des exposants à déterminer. On pourra en principe ramener la valeur de ces exposants à des valeurs entières ou moitié, à moins que les résultats ne soient d'une précision faible. A l'intérieur d'un domaine raisonnable de température, il apparaît que les coefficients x , y , z , sont indépendants de la température qui n'apparaît plus alors que dans le terme k , selon la loi d'Arrhenius

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

Dans le cas si complexe de l'oxychloruration du propylène, seule une telle formule empirique simple pouvait permettre une résolution numérique des graphiques expérimentaux obtenus. Nous avons donc établi une telle équation à partir des diagrammes de vitesse, calculés par différenciation des diagrammes expérimentaux - conversion - facteur-temps obtenus dans les séries C, E, F.

1 - Détermination des coefficients x, y, z, et de la constante k.

La vitesse de la réaction principale (1) doit pouvoir prendre la forme suivante :

$$r = k (T) \cdot p_{O_2}^x \cdot p_{C_3H_6}^y \cdot p_{HCl}^z$$

exprimée en $\left[\frac{\text{mole HCl convertie}}{\text{unité de temps et gr. de catalyseur}} \right]$

Nous avons déterminé les coefficients x, y, z, à partir des essais réalisés dans les séries E et F exécutées à température constante et pour des pressions partielles d'oxygène et de propylène variables.

La stoechiométrie nous permet de calculer les pressions partielles des différents réactifs dans un mélange réactionnel ayant subi une conversion x_D et x_M . En effet :

$$p_{O_2} = \frac{(p_{O_2} \times A - \frac{x_D}{4})}{A - B}$$

$$p_{C_3H_6} = \frac{p_{C_3H_6} \times A - (\frac{x_D}{2} + x_M)}{A - B}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{p_{\text{aHCl}} \cdot A - (x_D + x_M)}{A - B}$$

$$A = \left(1 + \frac{n}{2} + 1,193 n\right) \quad B = \left(\frac{3}{4} x_D + x_M\right)$$

A l'aide de ces formules et des diagrammes de conversion partielle, on a calculé pour les séries d'essais E et F les différentes pressions partielles des réactifs après des temps de séjour déterminés.

Pour chaque courbe expérimentale $X - W/F$ nous avons donc établi comment variait la vitesse de la réaction principale avec les pressions partielles des réactifs.

En passant aux logarithmes, on transforme le produit de puissance en une équation linéaire à 4 inconnues (k, x, y, z).

On a résolu ce système d'équations à 4 inconnues à l'aide de graphiques.

A partir des valeurs obtenues lors de la série F pour $n = 5$ et $n = 4$, on peut tracer des diagrammes

$$\log r = \text{constante} + z \cdot \log p_{\text{HCl}}$$

Dans le terme constant se retrouvent

$$\log p_{\text{O}_2}^x \quad \text{et} \quad \log p_{\text{C}_3\text{H}_6}^y$$

Etant donné l'excès de propylène et d'oxygène, les pressions partielles de ces deux composés ne varient guère (variation inférieure à 10 et 15 % de la valeur initiale). On trouve ainsi $z = 0,6$. En prenant $z = 0,5$ et en reportant cette valeur dans les équations appliquées aux résultats des courbes F pour $n = 0,5$, $n = 1$, $n = 1,4$, on détermine la valeur de y (pente de la droite représentative de la fonction $\log p_{\frac{r}{0,5 \text{ HCl}}} = \text{constante} + y \cdot \log \frac{r}{p_{\text{O}_2}^{2x} p_{\text{HCl}}^{0,5}}$). Finalement on obtient $y = 1,5$. Il est alors facile de déterminer x suivant la même méthode. Finalement on obtient $x = 2$.

Sur la figure 37 nous avons porté en ordonnées l'expression $Y = \log \frac{r}{p_{O_2}^2 \cdot p_{HCl}^{0,5}}$

et en abscisses $X = \log p_{C_3H_6}$

pour les résultats obtenus lors des séries E et F.

On peut assimiler la fonction $Y = f(X)$ à une droite ; à partir de l'équation de cette droite, il est possible de déterminer la valeur de la constante k que l'on trouve sensiblement égale à 29 (pour la température des essais de 194°C).

2 - Influence de la température.

L'influence de la température sur la vitesse de réaction doit obéir à la formule d'Arrhenius. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'on pouvait mettre la vitesse r sous la forme

$$r = k(T) \cdot p_{O_2}^2 \cdot p_{C_3H_6}^{1,5} \cdot p_{HCl}^{0,5}$$

$$\left(\frac{\text{mole HCl convertie}}{\text{unité de temps gr. de cata.}} \right)$$

avec $k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} = 29$ pour une température $T = 467^\circ K$.

Pour cette température et pour une énergie d'activation $E = 14.500$ cal./mole HCl convertie, il vient pour la série F

$$k_0 = 1,88 \cdot 10^8$$

Par une certaine décroissance de cette constante k_0 on pourra tenir compte de la baisse d'activité du catalyseur avec les temps.

3 - Limite d'application de cette formule.

Il est clair que cette formule empirique ne peut fournir qu'une expression imparfaite de la vitesse. En effet, on assimile une fonction de forme complexe à une expression relativement simple. De plus, il faut tenir compte de l'imprécision des courbes expérimentales de conversion et des erreurs introduites par la différenciation (méthode du miroir). Dans la zone de température où l'on a travaillé, la présence de chlorure d'isopropyle perturbe les expressions des pressions partielles. Spécialement le coefficient x affectant la pression partielle de l'oxygène pris ici comme étant égal à 2 est imprécis. Il varie de 1,7 à 2,7 selon les courbes expérimentales choisies.

La valeur $x = 2$ correspond sensiblement à la valeur obtenue pour la courbe $m = 3$. Nous avons choisi cette valeur car c'est dans cette région que la réaction est susceptible d'offrir un intérêt technique.

B/ - Vérification de la formule de la vitesse consommation de l'acide chlorhydrique.

Par intégration de la formule de la vitesse

$$\frac{W}{F} = \int_0^x \frac{dx}{r}$$

on devrait retrouver les courbes conversion - facteur temps établies expérimentalement.

Si $r = k \cdot p_{O_2}^2 \cdot p_{C_3H_6}^{1,5} \cdot p_{HCl}^{0,5}$ et en posant $x_2 = 0$ et $B = \frac{3}{4} x_1$

les pressions partielles s'expriment ainsi :

$$p_{O_2} = \frac{n-x_1}{4(\Lambda-B)} \quad p_{C_3H_6} = \frac{n-x_1}{2(\Lambda-B)} \quad p_{HCl} = \frac{1-x_1}{(\Lambda-B)}$$

et on peut écrire :

$$r = \frac{dx}{d(W/F)} = k \cdot \frac{(n-x_1)^2}{16(A-B)^2} \cdot \frac{(n-x_1)^{1,5}}{2^{1,5}(A-B)^{1,5}} \cdot \frac{(1-x_1)^{0,5}}{(A-B)^{0,5}} = k \cdot f(x_1)$$

$$\int_0^{W/F} k \cdot d\left(\frac{W}{F}\right) = \int_0^{x_1} \frac{16 \cdot 2 \cdot 0^{1,5} x (A-B)^4}{(n-x_1)^2 (n-x_1)^{1,5} (1-x_1)^{0,5}} dx_1$$

soit $\frac{k}{45,25} \cdot (W/F) = \int_0^{x_1} \frac{(A-B)^4}{(n-x_1)^2 \cdot (n-x_1)^{1,5} \cdot (1-x_1)^{0,5}} dx_1$

1 - Application de cette formule à la série E et F.

Seule une intégration graphique était possible. Nous avons réalisé cette intégration pour diverses courbes de la série F, c'est-à-dire pour diverses valeurs du paramètre n . Par planimétrie de la courbe $Y = f(x_1)$ nous avons intégré jusqu'à des valeurs déterminées de x_1 . De telles courbes sont représentées sur le diagramme 38. L'aire hachurée correspond au produit $k \cdot (W/F) \cdot \frac{1}{45,25}$,

(W/F) représentant le facteur-temps nécessaire pour obtenir une conversion x_1 donnée. Dans le cas de la série F, k était constant et sensiblement égal à 29. Sur le diagramme 39 on a représenté en trait plein les conversions totales x et partielles x_D , et, en pointillé, les conversions calculées à l'aide de la formule pour différents mélanges réactionnels. Comme on peut le constater, les conversions calculées (courbes en pointillé) sont situées entre les courbes de conversion totale et celles des conversions x_D . La concordance est correcte.

2 - Baisse d'activité du catalyseur.

En intégrant cette formule pour les conditions $n = 2$, $n = 1,4$, $W/F = 50$, dans lesquelles ont été réalisés les essais de contrôle de l'activité du catalyseur dans les séries E, F, G (voir figure 30), et en introduisant les conversions mesurées, on obtient les valeurs de k suivantes pour les différents essais :

Temps d'utilisation du catalyseur (h)	8	31	86	112	141
k	36	29	26	22	20

En portant ces valeurs de k en fonction du temps d'utilisation de catalyseur, on obtient le diagramme 39c pour lequel on peut admettre une décroissance linéaire de k.

3 - Application de la formule de vitesse à la série C. Energie d'activation.

Dans le chapitre III - C, nous avons déterminé l'énergie d'activation E à partir des vitesses initiales. A l'aide de la formule empirique, nous nous sommes efforcés de calculer cette énergie E sur toute l'étendue du diagramme.

A partir des valeurs de r et des pressions partielles calculées depuis les conversions mesurées lors de la série C, il est possible de déduire les valeurs de k pour différentes températures et différents facteurs-temps. Les résultats sont indiqués sous forme de diagramme (figure 40). En abscisse on a porté $10^3/T$ et en ordonnée $\log k$. La pente de la droite tracée correspond à l'énergie d'activation $E = 14.500 \text{ cal./mole.}$

4 - Vérification de la formule de vitesse pour les essais F III, F IV, V, VI.

Les essais F III, IV, V, VI, ont été réalisés dans les conditions suivantes réunies dans le tableau XVI.

Tableau XVI - Résultats des essais F III, IV, V, VI

Essai n°	Temp. T_M	Durée util. (h)	m	n	(W/F)	x%	%	x_D %	x_M %
F III	1 178	90	3,0	2,0	33	38	32	15,5	22,5
	2 178		3,0	2,0	50	44	44	27	17
	3 178		3,0	2,0	100	56	66	44,5	11,5
F IV	1 212	98	3,0	2,0	33	55	76	47,5	7,5
	2 212		3,0	2,0	50	65	87,5	61	4
	3 212		3,0	2,0	98	92	94	89	3
F V	1 212	105	3,0	4,0	30	64	80	57	7
	2 212		3,0	4,0	50	79	81	71	8
	3 212		3,0	4,0	100	97	96	95	2
F VI	1 232	115	3,0	2,0	33	65	87	61	4
	2 232		3,0	2,0	50	79	89	75	4

Dans le cas du mélange réactionnel de composition telle que $m = 3$, $n = 2$, on obtient par intégration graphique de la formule de la vitesse les valeurs suivantes du produit $k \cdot (W/F)$ en fonction de la conversion x (voir figure 38).

x	0	20	40	60	70	80	90
$k \cdot (W/F)$	0	430	951	1720	2355	3124	4340

De même pour $n = 3$ $m = 4$

x	0	20	40	60	70	80	90
$k \cdot (W/F)$	0	249	611	1035	1312	1720	2285

Pour chacun des essais F III, IV, V, VI, on détermine la valeur exacte de k_T en fonction de la température T_2 et du temps d'utilisation du catalyseur (voir figure 39c) de la manière suivante :

$$k_{T_1} = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT_1}} \quad \text{et} \quad k_{T_2} = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT_2}}$$

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad E = -14.500 \text{ cal./mole HCl convertie (série C)}$$

k_{T_1} représentant la valeur de la constante k (pour la température de référence $T_1 = 465^\circ\text{K}$ et après un temps d'utilisation du catalyseur variable.

Ainsi :

F III $T_1 = 465^\circ\text{K}$ $k_{192} = 25,5$

$T_2 = 451^\circ\text{K}$ $k_{178} = 16,2$

F IV $T_1 = 465^\circ\text{K}$ $k_{192} = 23$

$T_2 = 485^\circ\text{K}$ $k_{212} = 44,5$

F V $T_1 = 465^\circ\text{K}$ $k_{192} = 22$

$T_2 = 485^\circ\text{K}$ $k_{212} = 42,5$

F VI $T_1 = 465^\circ\text{K}$ $k_{192} = 21,5$

$T_2 = 503^\circ\text{K}$ $k_{322} = 69,7$

A l'aide des valeurs de k on peut maintenant déduire les valeurs de (W/F) . Les résultats sont donnés dans le tableau XVII suivant :

Tableau XVII - Facteurs-temps calculés pour les essais F III, IV, V, VI						
x %	20	40	60	70	80	90
(W/F) calculé						
F III	26	59	106			
F IV	9,7	21,5	39	53	70	97
F V	6	14,5	25	31	43	58
F VI	6,2	13,6	24,7	34	45	62

Les courbes calculées ont été rapportées sur les figures 41 et 42. On y a également fait figurer les conversions totales x mesurées et les conversions partielles x_D et x_M calculées à partir de x et de α . Hormis le cas des essais F III, pour lesquels la température $T_M = 178^\circ$ est trop basse, ce qui entraîne une conversion x_M élevée, on peut constater que les courbes calculées coïncident dans les limites toujours inférieures à 15 % avec les courbes de conversion totale, et 10 % avec les courbes de conversion x_D .

En conclusion, cette formule empirique est utilisable pour des températures supérieures à 180° et inférieures à celles où les réactions de pyrolyse des produits deviennent trop élevées (240°).

Il n'est évidemment pas question d'avoir là une formule exacte rendant compte de la cinétique complexe des réactions d'oxychloruration du propylène, mais cette formule représente un moyen rapide de prévoir globalement quelles seront les vitesses et les conversions régnant dans un réacteur utilisé dans des conditions données ; par exemple, on pourra ainsi prévoir dans quelle mesure il faudra modifier un des paramètres de la réaction pour maintenir la conversion à un niveau déterminé malgré la perte d'activité du catalyseur.

5 - Série G - Influence de l'oxygène pur comme agent oxydant sur les conversions.

Les nombreux avantages présentés par l'emploi de l'oxygène à la place d'air (volume de gaz moins élevé, vitesse de réaction plus grande, recyclage aisé....), nous ont poussé à réaliser quelques essais dans cette direction.

La série G a été réalisée directement à la suite des séries E et F, c'est-à-dire que le catalyseur avait déjà travaillé quelques 130 heures. L'empilement de catalyseur et sa dilution sont indiqués sur la figure 20.

Les résultats des essais G sont résumés dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII - Résultats de la série G

Essai n°	Temp. entrée T_E	Temp. moy. T_M	(W/F)	m	n	$\alpha\%$	$x\%$	$x_D\%$	$x_M\%$	Taux de combust.
1	165	173	150	2,4	1,0	35	48,9	25,4	23,5	1,9
2	163	176	80	2	1	21	43	15	28	
3	165	174	80	3,5	1	21	44	15	29	
4	184	196	80	3	1	82	62	56	6	
5	183	205	80	3	2	93	94	92,5	1,5	1,6
6	167	181	80	3	2	29	71	32	32	
7	172	181	130	3	2	56	76	54,5	21,5	1,45
8	181	196	50	3	1		43			
9	181	205	50	3	2		77			

Nous avons comparé les conversions mesurées avec celles calculées. Pour ce faire, nous avons intégré graphiquement la formule de vitesse pour les conditions suivantes :

- a) $m = 3$ $n = 2$
 b) $m = 3$ $n = 1$
 c) $m = 2$ $n = 1$

Les résultats sont les suivants :

$x \%$		20	40	60	80	90
$k \times (W/F)$	$m=3 \ n=2$	27,2	60,3	106	173	229
	$m=3 \ n=1$	42	95	208	491	121
	$m=2 \ n=1$	44,4	109	228	530	1300

Pour toute la durée de la série G, k_{192} était sensiblement constant et pris égal à $20 - k_{192} = 20$. En transformant cette valeur de k pour les différentes températures, on trouve

$$k_{196^{\circ}\text{C}} = 23$$

$$k_{205^{\circ}} = 31$$

On est alors en mesure de calculer les facteurs-temps nécessaires à l'obtention d'une conversion donnée, soit :

x =		20	40	60	80	90
(W/F)	$k_{196} = 23$	18	42	90	210	
	$k_{205} = 31$	8,8	19,5	34	56	74

Les courbes ainsi obtenues sont tracées sur le diagramme (figure 43).

On peut constater la bonne concordance entre les résultats obtenus avec de l'oxygène pur et ceux calculés par la formule empirique développée lors des séries C, E, F. Pour des températures suffisamment élevées, (ce qui correspond à des conversions partielles x_M faibles). La formule intégrée est applicable et nous pouvons ainsi prévoir facilement le profil des conversions. Pour les autres essais (figures 44a, 44b) la température était relativement basse et la présence en grosse quantité de chlorure d'isopropyle perturbe les résultats : la courbe calculée passe entre les points figuratifs de la conversion totale et ceux de la conversion partielle x_D . En effet, ces courbes sont calculées en supposant $x_M = 0$, ce qui conduit à utiliser pour le calcul des pressions partielles plus élevées qu'elles ne le sont en réalité et entraîne des conversions trop fortes.

6 - Application d'une telle formule de vitesse.

A partir des diagrammes conversion facteur-temps établis à l'échelle du laboratoire, ou bien à partir de l'équation de la vitesse, il est possible de calculer et de dimensionner un réacteur technique. Pour une production déterminée et des conditions opératoires données, les dia-

grammes $x-(W/F)$ nous fixent la quantité de catalyseur nécessaire pour atteindre la conversion que l'on s'est fixée. La vitesse d'écoulement des gaz devra être choisie de telle sorte que la diffusion externe n'exerce aucune influence. La manière dont sera réparti le catalyseur (volume réactionnel) dépendra de l'exothermie de la réaction, le diamètre des tubes de réaction peut être calculé en fonction de l'excès de température admissible entre la température de la paroi et celle de l'intérieur de la couche de catalyseur selon la formule de Wirth (52)

d = diamètre (cm)

$$d = 4 \sqrt{\frac{\lambda_{\text{eff}} \cdot \Delta T}{q}}$$

ΔT = différence de température ($^{\circ}\text{C}$)

q = chaleur de réaction spécifique ($\text{Kcal}/\text{m}^3_{\text{cata.}}, \text{heure}$)

λ_{eff} = conductibilité thermique effective ($\text{Kcal}/\text{m}, \text{h}, ^{\circ}\text{C}$)

La conductibilité effective λ_{eff} est une fonction du nombre de Reynold. Elle peut être déterminée par la formule de Coberley et Marchall (53), ou celle de Bunnell (54). On dispose ainsi de toutes les données nécessaires au calcul. Pour obtenir le profil exact des températures et des conversions pour les zones radiales et axiales du réacteur, on devra résoudre simultanément les équations différentielles provenant des bilans matière et énergie. Pour cela on utilisera au mieux la méthode graphique de Schmidt Baron.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude de l'oxychloruration^{du} propylène en lit fixe par l'acide chlorhydrique gazeux entre dans le cadre des réactions possibles de consommation des excès d'acide chlorhydrique que l'on est dès maintenant amené à prévoir et qui pose le problème de son utilisation. On combine en une étape l'ancien procédé Deacon d'oxydation de l'acide chlorhydrique avec une réaction de chloruration d'un hydrocarbure, soit benzénique (procédé Raschig), soit aliphatique saturé ou non, ici le propylène. La présence d'un catalyseur (en général à base de cuivre) est indispensable ; le mécanisme réactionnel invoqué en général fait intervenir des oxychlorures de type CuO , CuCl_2 .

Le but du présent travail a été de déterminer les conditions opératoires dans lesquelles la réaction est susceptible de se dérouler avec un bon rendement et de réunir les données cinétiques nécessaires pour calculer un réacteur technique.

L'oxychloruration catalytique du propylène devant être utilisé en lit fixe, nous avons d'abord brièvement rappelé les méthodes générales utilisées lors de l'obtention de données expérimentales cinétiques, le facteur-temps (W/F) utilisé comme définition des temps de séjour dans un réacteur tubulaire, réacteur différentiel et intégral, diagramme de vitesse. Nous avons alors successivement énuméré les différentes conditions auxquelles doivent satisfaire les essais réalisés, afin que les résultats obtenus soient réellement représentatifs de la vitesse chimique de la réaction. Pour cela, on doit opérer de telle façon que ni la diffusion externe, ni la diffusion interne dans les pores ne soient à craindre. De plus, l'isothermie doit être respectée et les gradients de température réduits au minimum. Les équations de ces différents critères ont été rappelées et ont été appliquées aux conditions dans lesquelles nous avons réalisé nos essais.

Les calculs thermodynamiques montrent que dans le domaine des températures de 300 à 600 °K la constante d'équilibre de la réaction principale conduisant au 1,2-dichloropropane a une valeur élevée ($K_{560} = 10^5$) atm^{-1,5} (pour l'équation Deacon, $K_{560} = 10^3$ atm⁻¹). La réaction parallèle conduisant au chlorure d'isopropyle par l'addi-

tion directe d'acide chlorhydrique sur la double liaison n'a plus lieu pour des températures supérieures à 520°K ainsi que le montrent les analyses en accord avec la thermodynamique. Dans le domaine de température compris entre 20 et 250° , la constante de l'équilibre conduisant au chlorure d'allyle est également très élevée ($K = 10^{10}$). On peut déjà ainsi voir comment variera la composition de la phase organique avec la température : à côté du 1.2. dichloropropane, on trouvera aux températures modérées du chlorure d'isopropyle et aux températures élevées du chlorure d'allyle.

Dans le chapitre II, B, nous avons décrit le réacteur utilisé ainsi que la technique opératoire. Le catalyseur employé est un catalyseur au cuivre déposé sur de l'alumine qui a déjà été utilisé pour le procédé Raschig.

On a réalisé 7 différentes séries d'essais classées de A à G et dans lesquelles on a étudié les principaux facteurs agissant sur les taux de conversion, à savoir - température, excès d'air, excès de propylène, utilisation de l'oxygène. Qu'il soit ici brièvement rappelé les principaux résultats obtenus :

Les essais de la série A - réalisés avec le catalyseur non dilué - ont vite montré qu'il était impossible d'obtenir des résultats valables, du fait des énormes gradients de température dans le lit du catalyseur. Au cours de la série B, nous avons amélioré l'isothermie de la réaction en diluant le catalyseur avec des billes de verre. La composition de la phase organique dépend dans une très grande mesure de l'excès d'air (figures 29a et 29b). Les essais de la série C avaient pour but de déterminer l'influence de la température sur les taux de conversion. Le diagramme conversion totale en fonction du facteur temps W/F (température en paramètre) a été étudié pour des températures allant de 160 à 220°C (figure 13). Des conversions totales de 98% en acide chlorhydrique peuvent être obtenues pour des températures supérieures à 200°C . L'analyse de la phase organique montre qu'elle est composée presque uniquement de dichloropropane ($\propto$ mole %) et de chlorure d'isopropyle. A côté de ces 2 composés, on trouve un peu de chlorure d'allyle ($< 0,5$ mole % pour $T < 220^{\circ}\text{C}$) et des traces de composés volatils en trop faible quantité pour être caractérisées. A partir de la composition de cette phase, il est possible de calculer les conversions partielles $x_D\%$ et $x_M\%$ de l'acide chlorhydrique transformé en dichloropropane ou en chlorure d'isopropyle. On obtient ainsi les diagrammes

de conversion partielle. On constate que pour un temps de contact donné, la conversion x_M diminue rapidement lorsque la température augmente (voir diagramme 17). De même, pour une température donnée, x_M passe par un maximum, puis diminue d'autant plus vite que la température est plus élevée. Par différenciation du diagramme x_D on obtient les diagrammes de vitesse. Par extrapolation, on déduit les valeurs des vitesses initiales à partir desquelles on calcule facilement les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction principale. On trouve pour cette énergie E la valeur 14.500 cal./mole HCl convertie en dichloropropane. Le taux de combustion de propylène reste en général inférieur à 2 %.

Les résultats de la série D prouve que la diffusion externe n'influence pas sur le cours de la réaction et confirment ainsi l'estimation numérique réalisée sur la base de l'équation de Yang et Hougen.

L'influence de l'excès d'air sur les conversions étudiées lors de la série E laissent apparaître les conclusions suivantes :

- Pour une valeur de (W/F) donnée, la conversion totale x % augmente, puis passe par un maximum lorsque le rapport $m = 40_2/\text{HCl}$ continue de croître (effet de dilution x_{max} pour $m \# 2,5$).

La composition de la phase organique dépend dans une très grande mesure de l'excès d'air (figures 29a et 29b). Les diagrammes de conversion partielle x_D dépendent donc fortement de l'excès d'air. Au moyen du paramètre m on peut donc abaisser le pourcentage de chlorure d'isopropyle présent. Pour les valeurs de m supérieures à 4, le taux de combustion de propylène s'élève au-dessus de 4 %.

Les essais réalisés dans la série F ont mis en évidence le rôle prépondérant de l'excès de propylène sur les conversions totales X (figures 31a et 31b). Le rapport $n = \frac{2 \text{ C}_3\text{H}_6}{\text{HCl}}$ n'a pratiquement aucune influence sur la composition de la phase organique.

A partir des résultats de la série C, E, F, nous avons établi une formule empirique du type produit de puissance pour la vitesse de la réaction principale :

$$r = k \cdot p_{O_2}^2 \cdot p_{C_3H_6}^{1,5} \cdot p_{HCl}^{0,5}$$

k étant fonction du temps et de la température ($E = -14.500$ cal./mol. HCl).

Cette formule empirique n'est qu'un moyen approché autorisant la prévision du cours de la réaction en fonction des paramètres suivants : température, excès d'air, excès de propylène, baisse d'activité du catalyseur en fonction du temps. Elle n'est valable que dans un intervalle de température restreint tel que la réaction parallèle conduisant au chlorure d'isopropyle soit faible et ne perturbe pas les pressions partielles et que, d'autre part, les réactions de pyrolyse et de perchloruration du dichloropropane n'aient pas encore lieu.

Cette formule a été établie à l'aide des diagrammes de vitesse, puis vérifiée dans sa forme intégrée pour les séries E et F et pour des essais différents réalisés dans d'autres conditions. En appliquant cette formule au cas de l'oxygène pur utilisé à la place de l'air, on a retrouvé sensiblement les résultats expérimentaux obtenus lors de la série G. L'utilisation de l'oxygène autorise des conversions et des vitesses de réaction plus élevées, permet de réduire les dimensions de l'appareillage et surtout, rend possible le recyclage direct des réactifs n'ayant pas réagi. En effet, l'obtention d'une conversion élevée en acide chlorhydrique nécessite un excès important de propylène. L'emploi de l'oxygène supprimerait les difficultés de la séparation azote-propylène. Son emploi n'entraîne pas une augmentation importante du taux de combustion du propylène qui reste inférieur à 2 %.

En tous les cas, la conduite de la réaction nécessite un contrôle très sévère de la température, dans le but d'éviter tout emballement.

B I B L I O G R A P H I E

(1)	U.S. Patent, Balcar	2.271.056 (1942)
	" "	2.204.172 (1940)
(2)	" Banner	2.678.259 (1954)
(3)	" Benedictis	2.448.255 (1948)
(4)	" Cass	2.308.489 (1943)
	" "	2.327.174 (1943)
(5)	" Cass	2.342.100 (1944)
	" "	2.374.923 (1945)
	" "	2.379.414 (1945)
(6)	" Davis	2.547.928 (1951)
(7)	" Fontana	2.575.167 (1951)
(8)	" "	2.447.323 (1948)
(9)	" Gorin	2.407.828 (1946)
(10)	" "	2.418.930 (1947)
	" "	2.418.931 (1947)
(11)	" Joseph	2.752.401 (1956)
(12)	" Johnson	2.644.846 (1952)
(13)	" "	2.746.844 (1956)
(14)	" Miller	2.204.733 (1940)
(15)	" Murphee	2.436.870 (1948)
(16)	" Prahl	1.963.761 (1940)
(17)	" "	2.305.917 (1942)
(18)	" Pye	2.752.402 (1956)
(19)	" "	2.577.808 (1951)
(20)	" Richardson	2.451.870 (1948)
(21)	" Reynolds	2.783.286 (1957)
(22)	" Riblet	2.334.033 (1943)
(23)	" "	2.866.830 (1958)
(24)	Bri. Patent	707.770 (1954)
(25)	"	676.667 (1952)
(26)	"	587.969 (1947)

- (27) Bri. Patent 214.293 (1939)
- (28) Deut. Patent Ernst 486.952 (1929)
- (29) " " 430.539 (1926)
- (30) Canad. Pat. Desimo 451.379 (1948)
- (31) " Richardson 439.226 (1947)
- (32) Gallitzenstein, J. Soc. Chem. INd. 69, 298 (1950)
- (33) Groll, Ind. Eng. Chem. 31, 1239-1413-1530 (1939)
- (34) Hass, Ind. Eng. Chem. 29, 1337 (1937)
- (35) Kreutzell, Dok. Akad. Nauk. SSSR. 112, 73 (1957)
- (36) Meitzner, Ind. Eng. Chem. 43, 129 (1951)
- (37) Swabb, Chem. Eng. Prog. 48, 564 (1952)
- (38) Dun, Poser, Deuts Patent, 1.047.760 (1960)
- (39) Chemiker Zeitung, 15, 544 (Août 1961)
- (40) Yang, Hougen Chem. Eng. Prog. 46, 146 (1950)
- (41) Hougen, Ind. Eng. Chem. 53, 515 (1961)
- (42) Van Krevelen, Chem. Eng. Scie. 1, 66 (1951) -
1, 238 (1952)
- (43) Steen, U.S. Patent 2.966.525 (1961)
- (44) Weisz, Hicks, Chem. Eng. Scie. (Avril 1962)
- (45) Weeler, A.I. Chem. Jour. 2 nrl, 59 (1956)
- (46) Allen, J. Applied. Chem. 12, Sept. 1962, p. 406
- (47) Chakrabarti, Thèse, Darmstadt, 1962
- (48) Johnson Huang, Chem. Eng. 61, 12, 195 (1954)
- (49) Gilliland, Ind. Eng. Chem. 26, 681 (1934)
- (50) Faltbauk, Wikie, Ind. Eng. Chem. 42, 471 (1950)
- (51) Scheibel, Ind. Eng. Chem. 46, 1959 (1954)
- (52) Wirth, Chemie Ingénieur Technik 3, 38 (1951)
- (53) Coberley, Marshall, Chem. Eng. Prog. 47, 141 (1951)
- (54) Bunnell, Ind. Eng. Chem. 41, 1977 (1949)

Littérature générale

Houghen, Watson, "Chemical process principles" part III
"Kinetics and catalysis"

Asinger, "Chemie und Technologie der Olefine"

Groggins, "Unit Process in Organic Synthesis"

Ullman, "Encyclopedie der chemische Technologie"
(tome III et V).

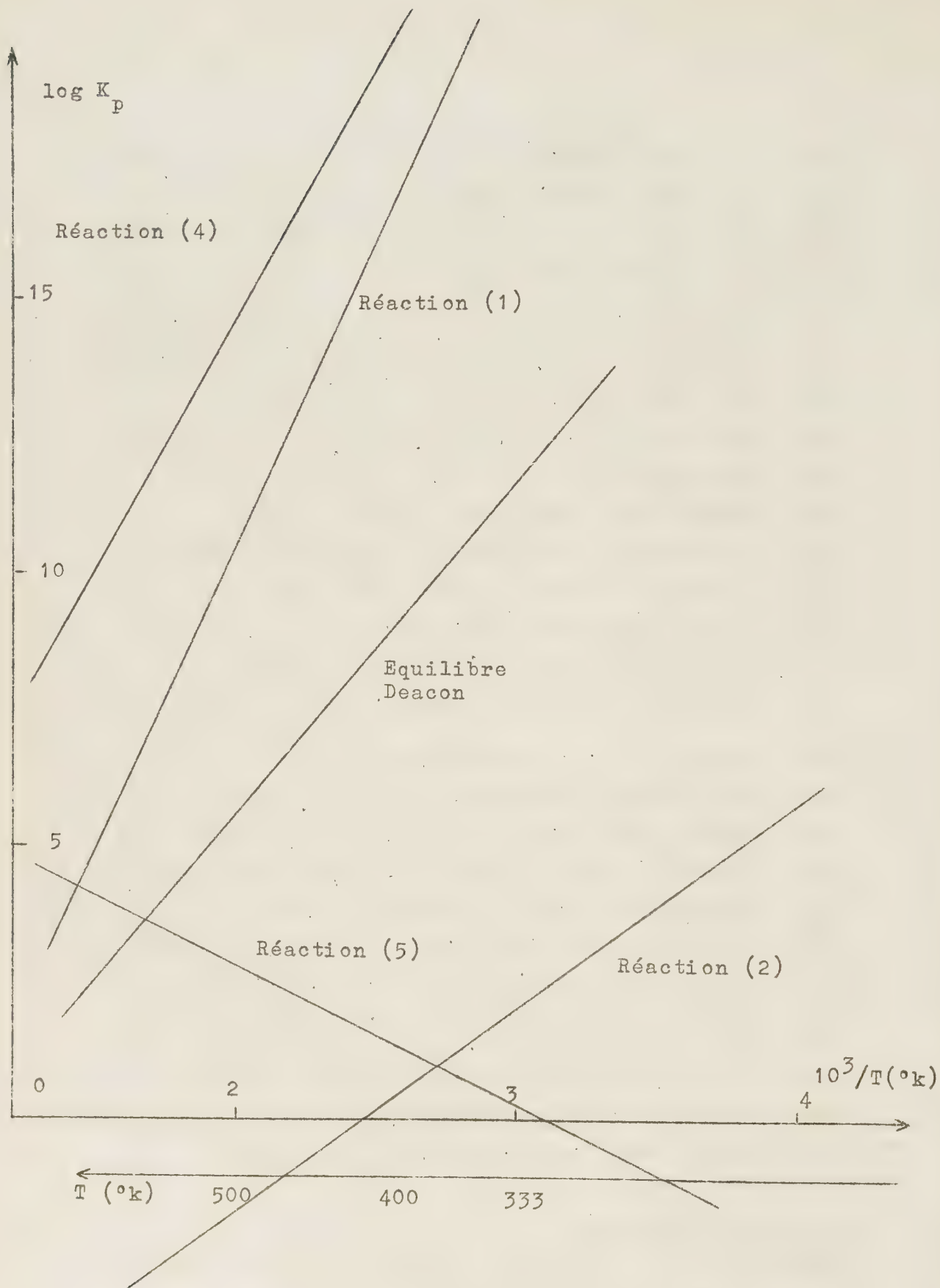


Figure 1 - Variation des constantes d'équilibre avec la température.

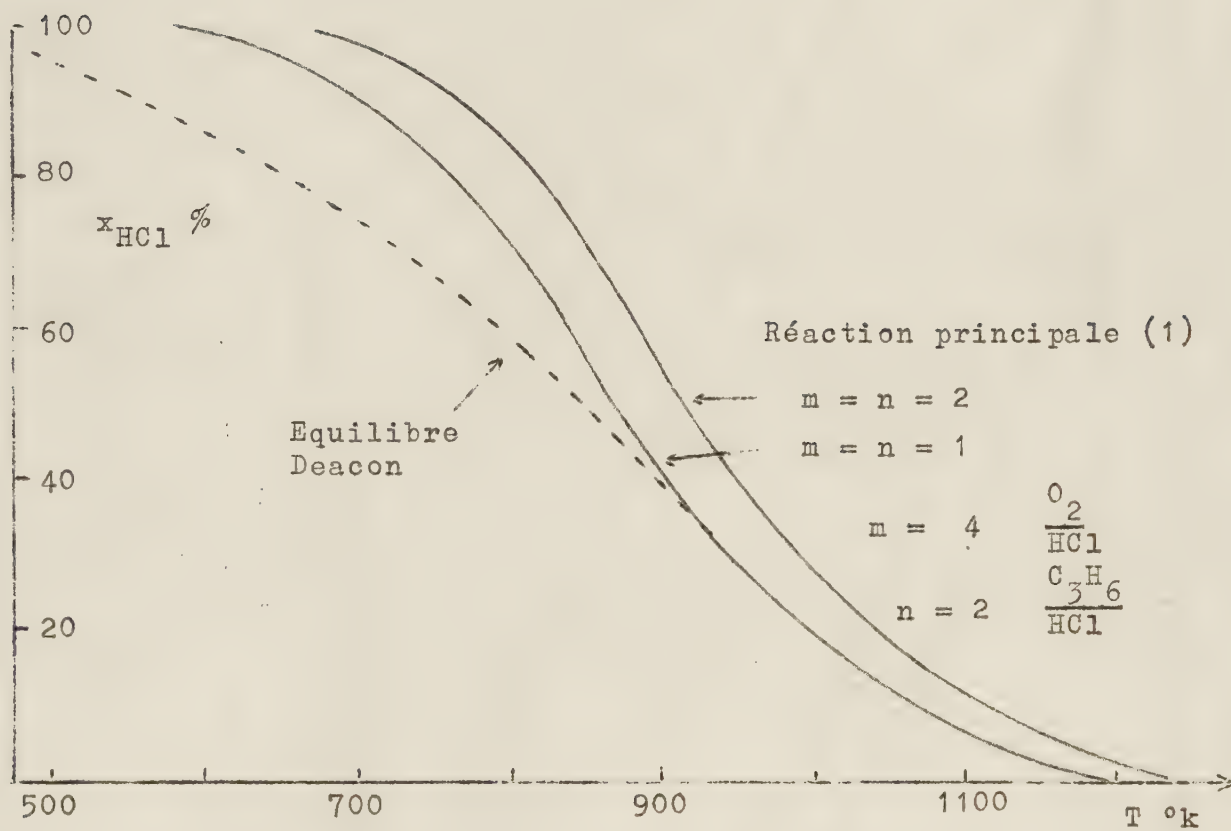


Figure 2 - Conversion maxima de l'acide chlorhydrique en fonction de la température.

Température (°C.)

-80

-60

-40

-20

0

20

40

60

Figure 3 - Tension de vapeur des produits organiques en fonction de la température

1.2.dichloropropane

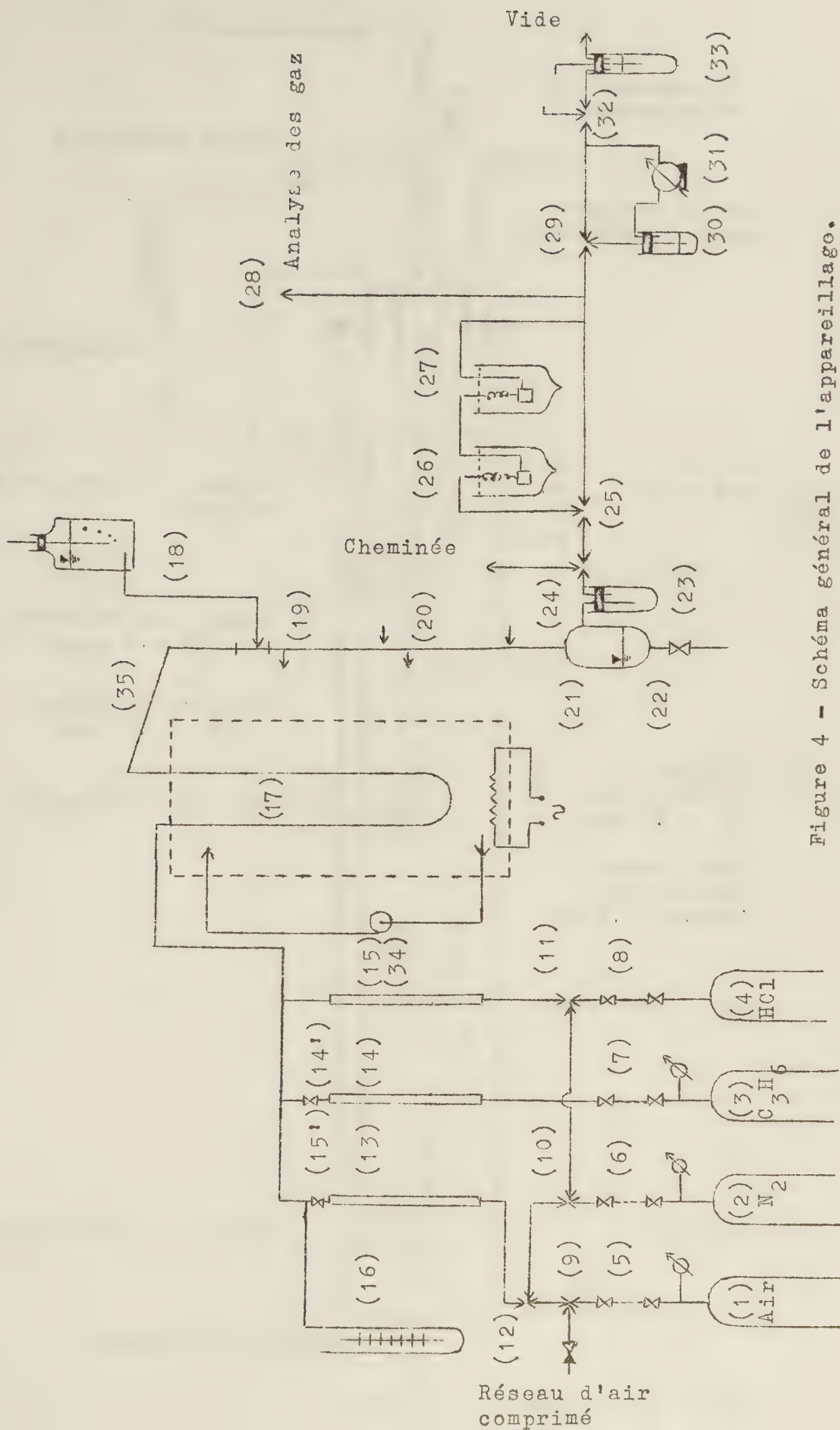
Chlorure d'
allyle

Chlorure d'
isopropyle

10

100

Tension de vapeur (mm Hg)



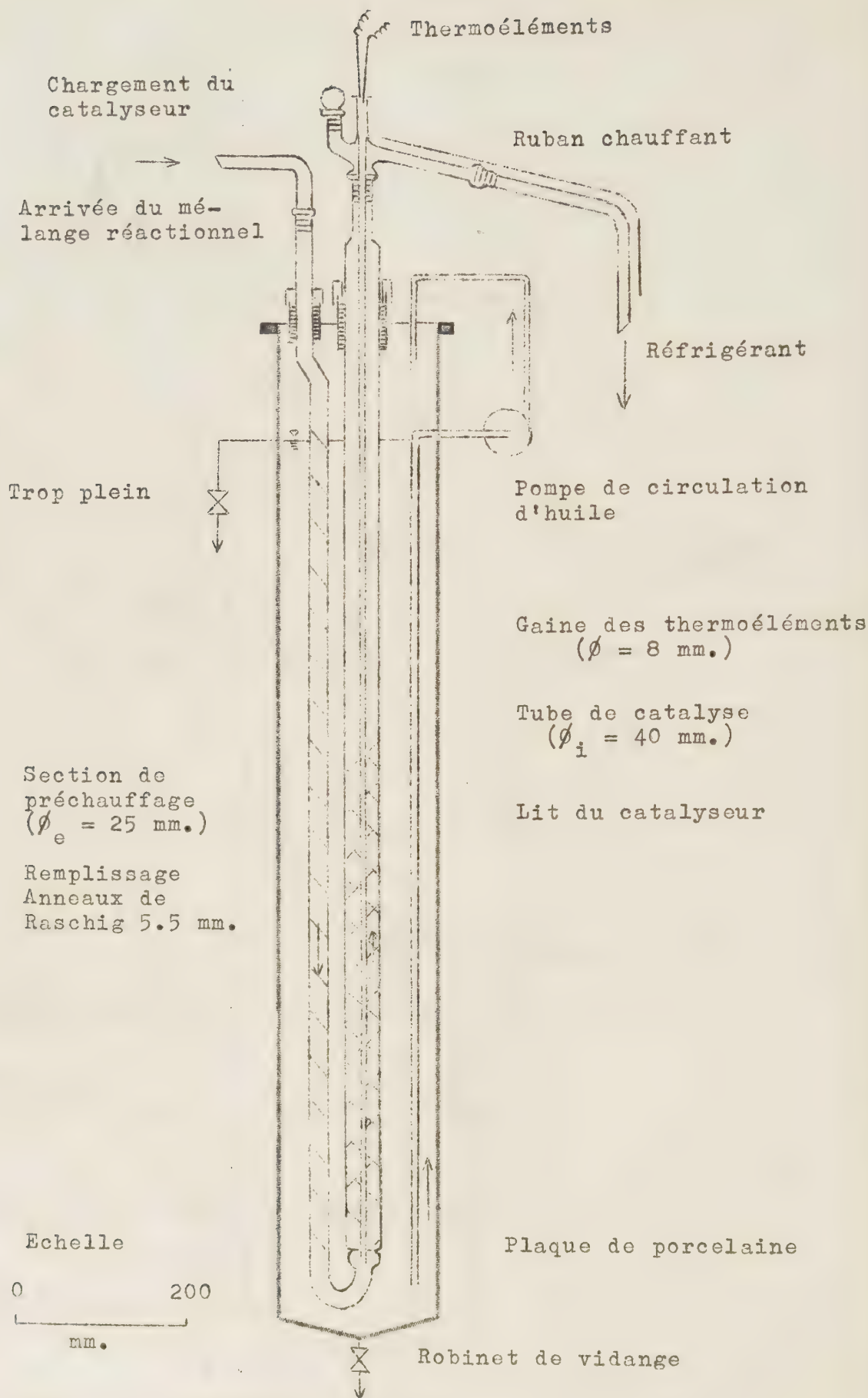


Figure 5 - Schéma du réacteur.

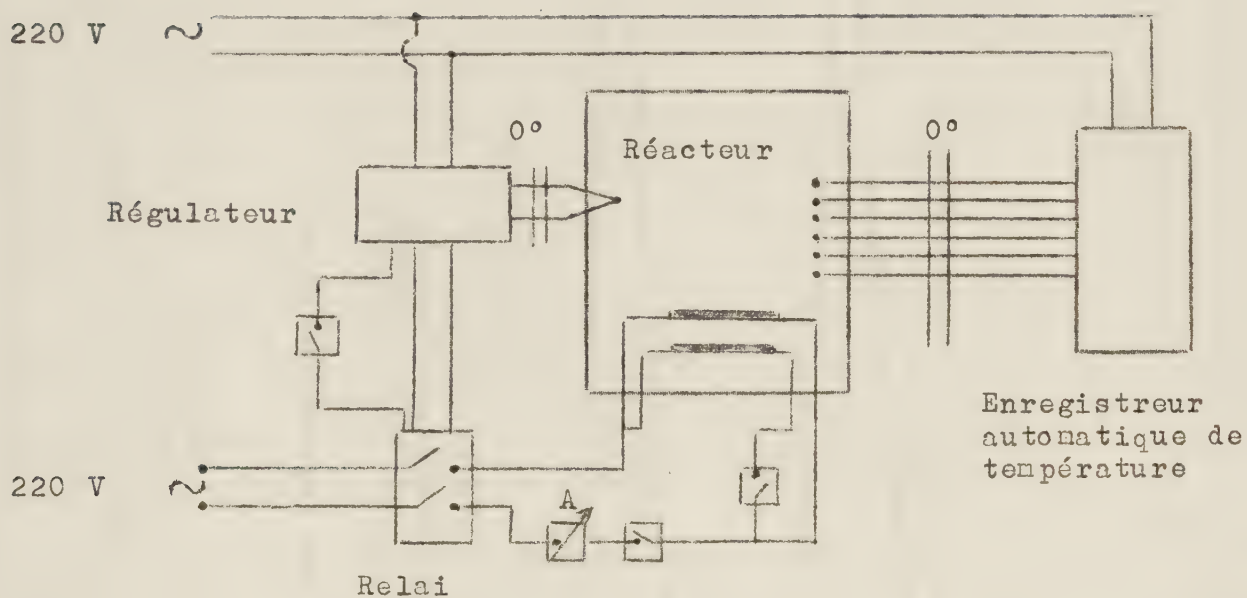


Figure 6 - Schéma de l'installation électrique.

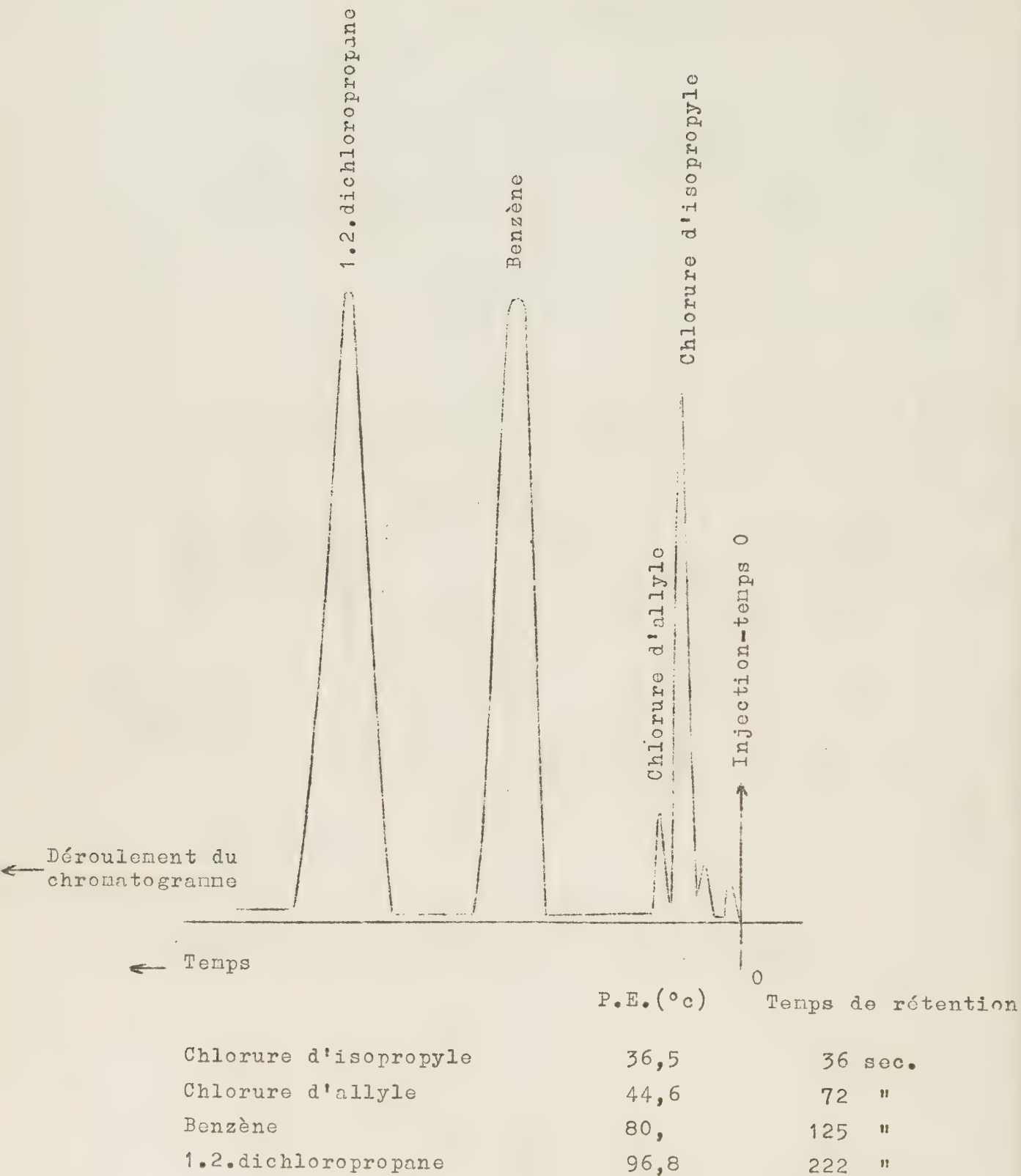


Figure 7 - Schéma d'un chromatogramme.

Figure 8 - Programme des essais

Série	A	B	C	D	E	F	G
Empilement du catalyseur Emplacement des thermoéléments (cn.)						Identique à la série E	Identique à la série E
Poids de catalyseur W (gr.)	380	100	200	150	100	/	/
$\frac{\text{vol. inerte}}{\text{vol. cata.}}$	0	2,8	2,1	2,1	2,2	/	/
$n = \frac{4 \text{ O}_2}{\text{HCl}}$	0-2,	1-3	2,5	2,5	1,3-4	3,0	2,5
$n = \frac{2 \text{ C}_3\text{H}_6}{\text{HCl}}$	1-2	1-2,5	2,0	2,0	1,4	0,8-5	2,0
oxydant	air	air	air	air	air	air	O ₂
température(°c)	20-250	160-250	160-230	215	192	192	170-210

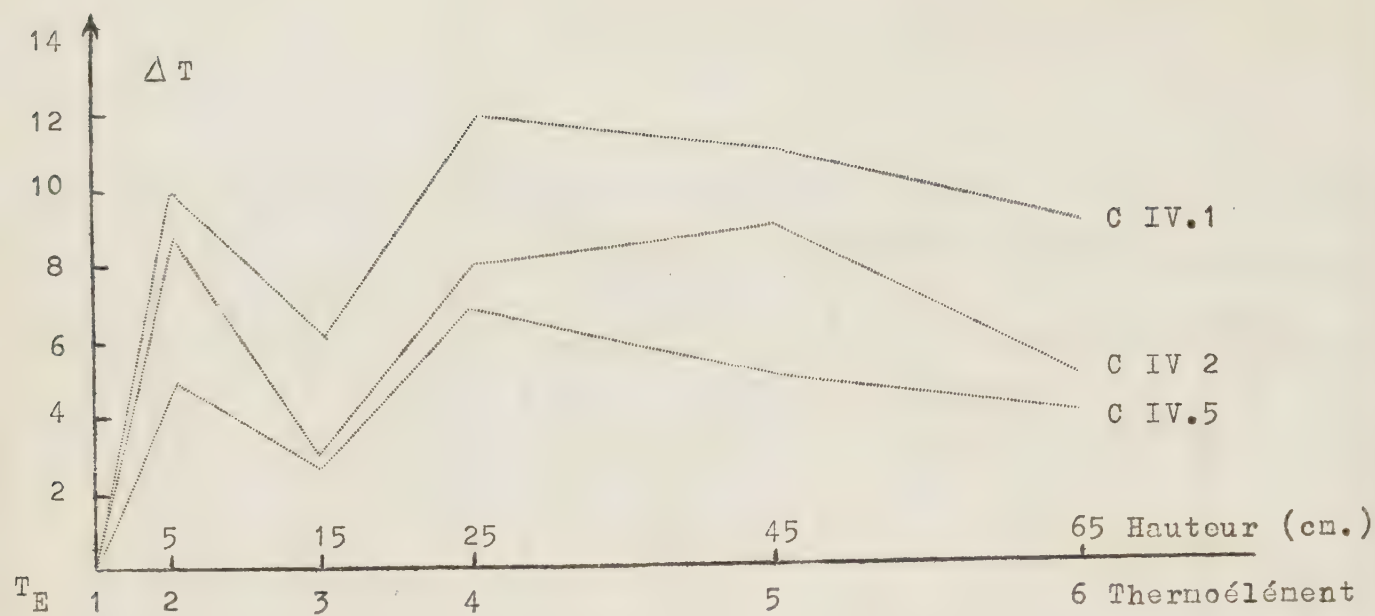


Figure 10 - Série C IV - Profil des températures le long de l'axe du réacteur.

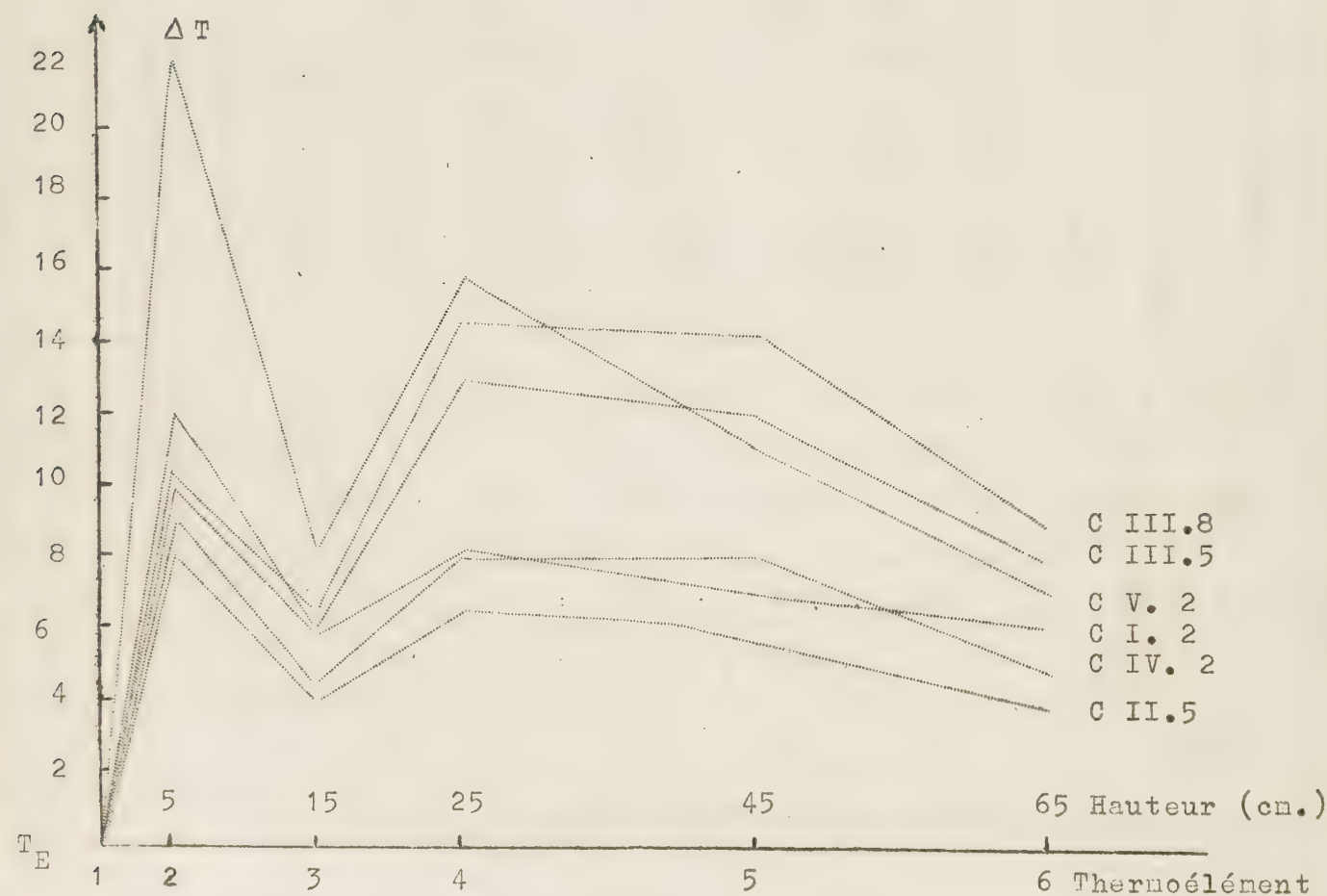


Figure 11 - Série C - Profil des températures le long de l'axe du réacteur pour différentes températures d'entrée des gaz.

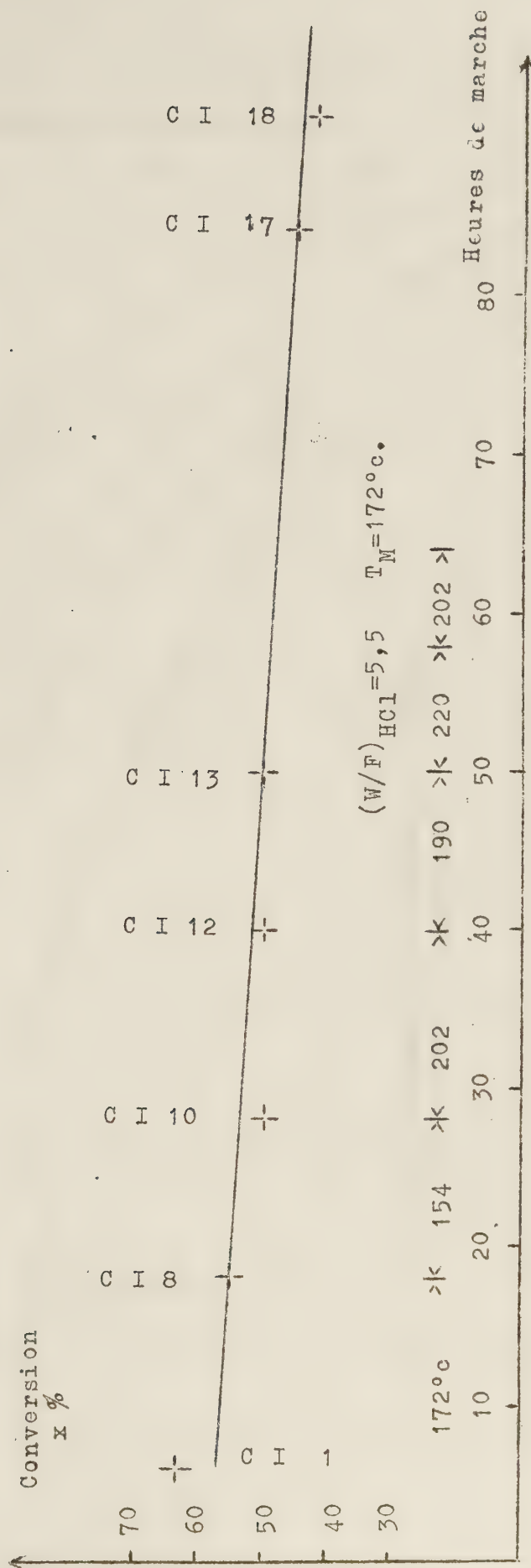
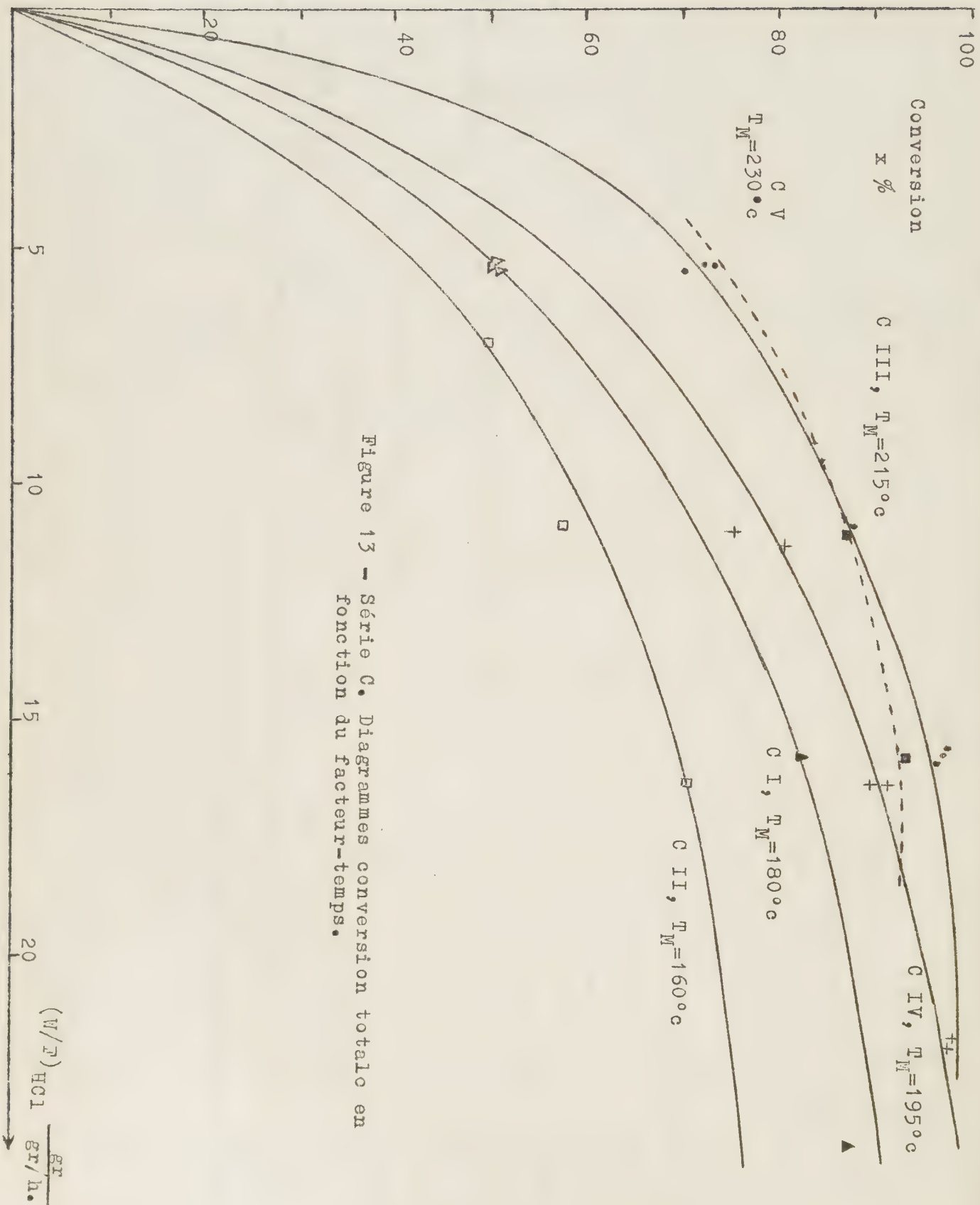


Figure 12 - Série C. Baisse d'activité du catalyseur.



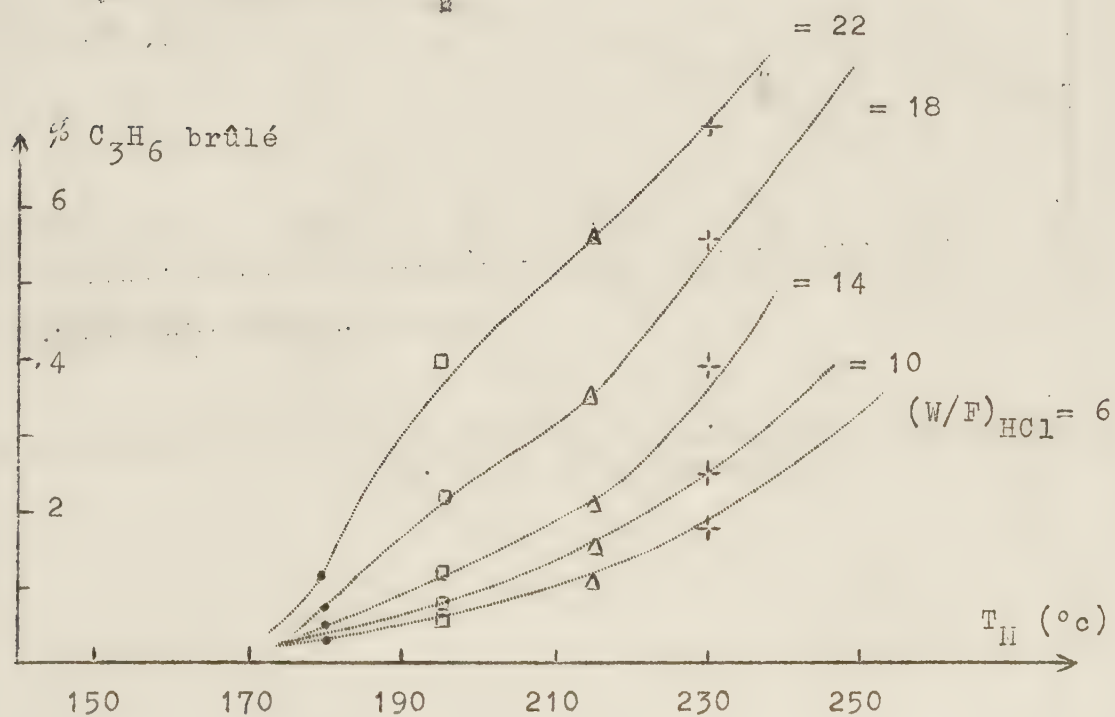
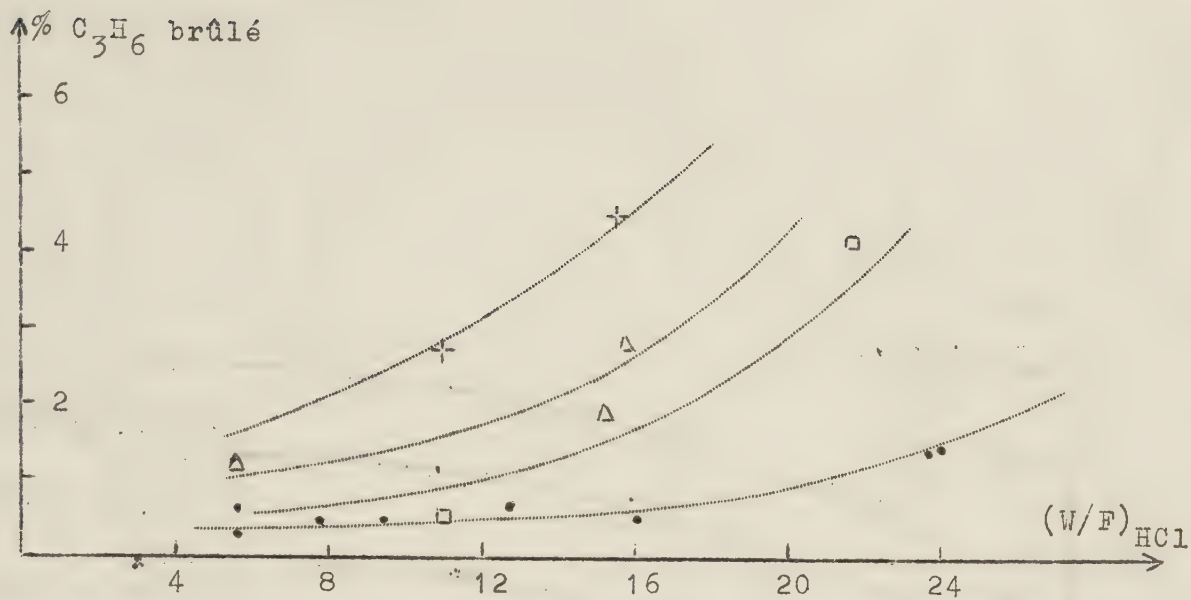


Figure 14 - Série C. Taux de combustion du propylène.

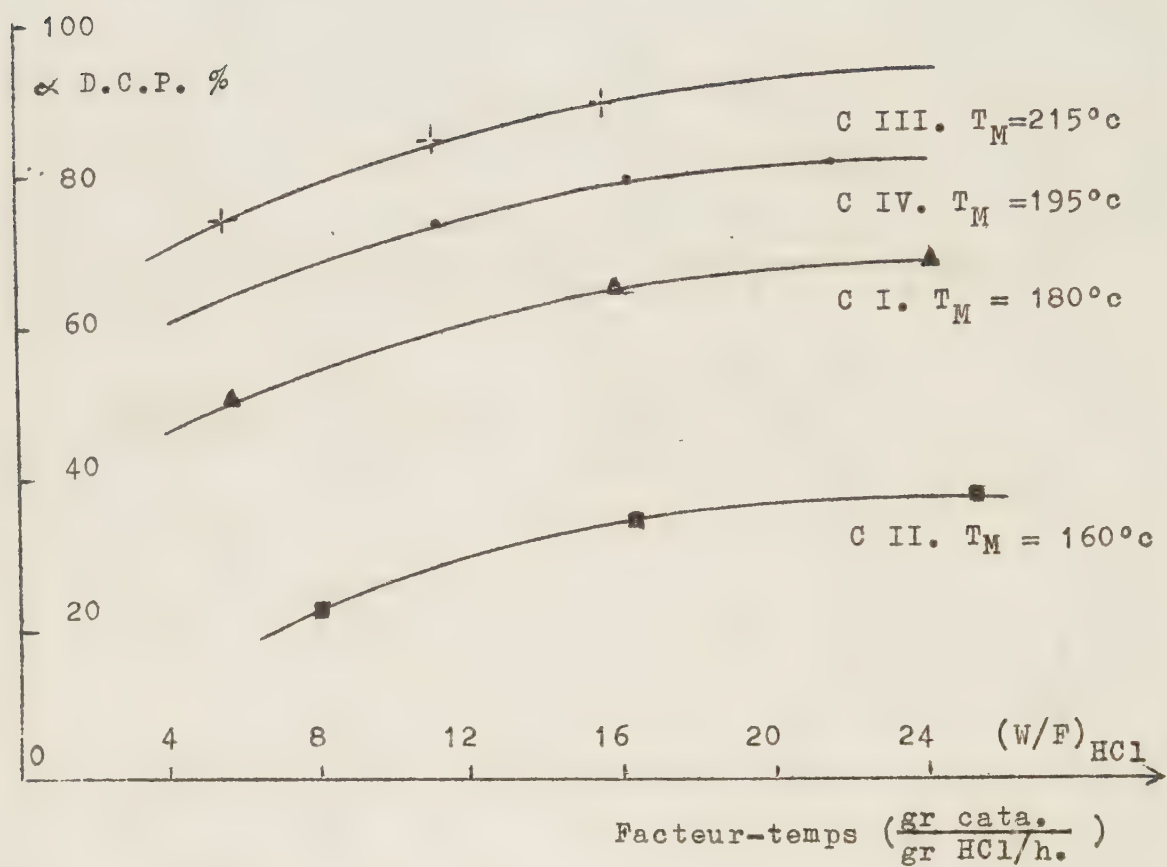
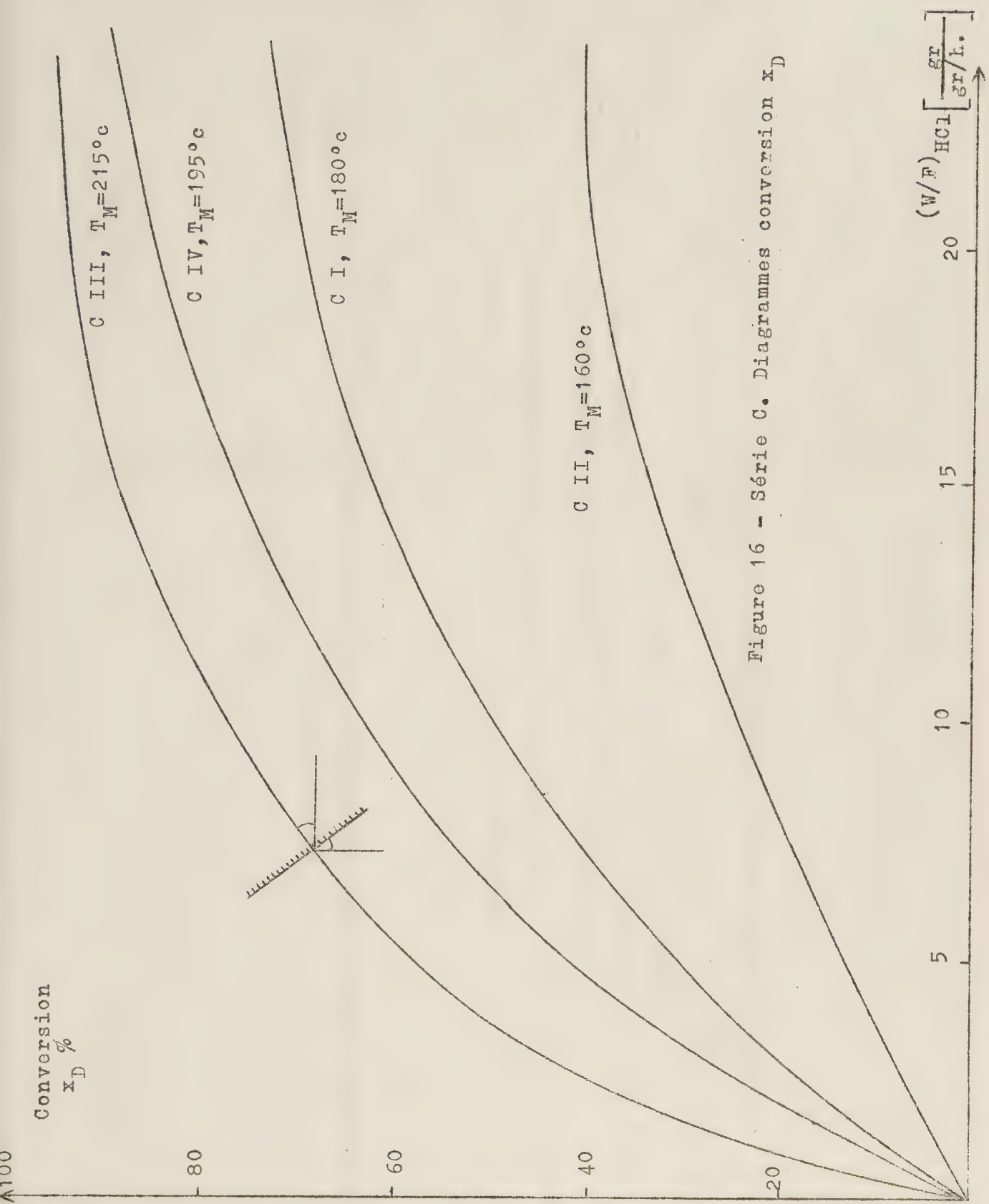
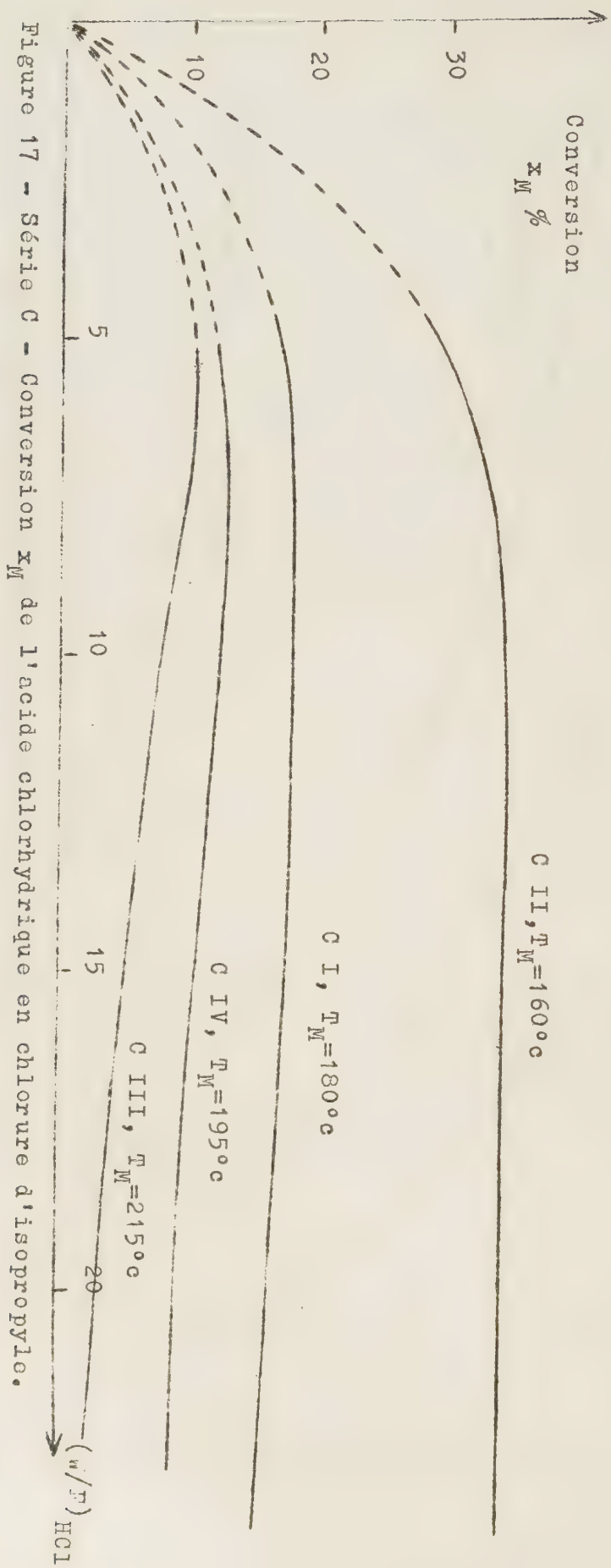


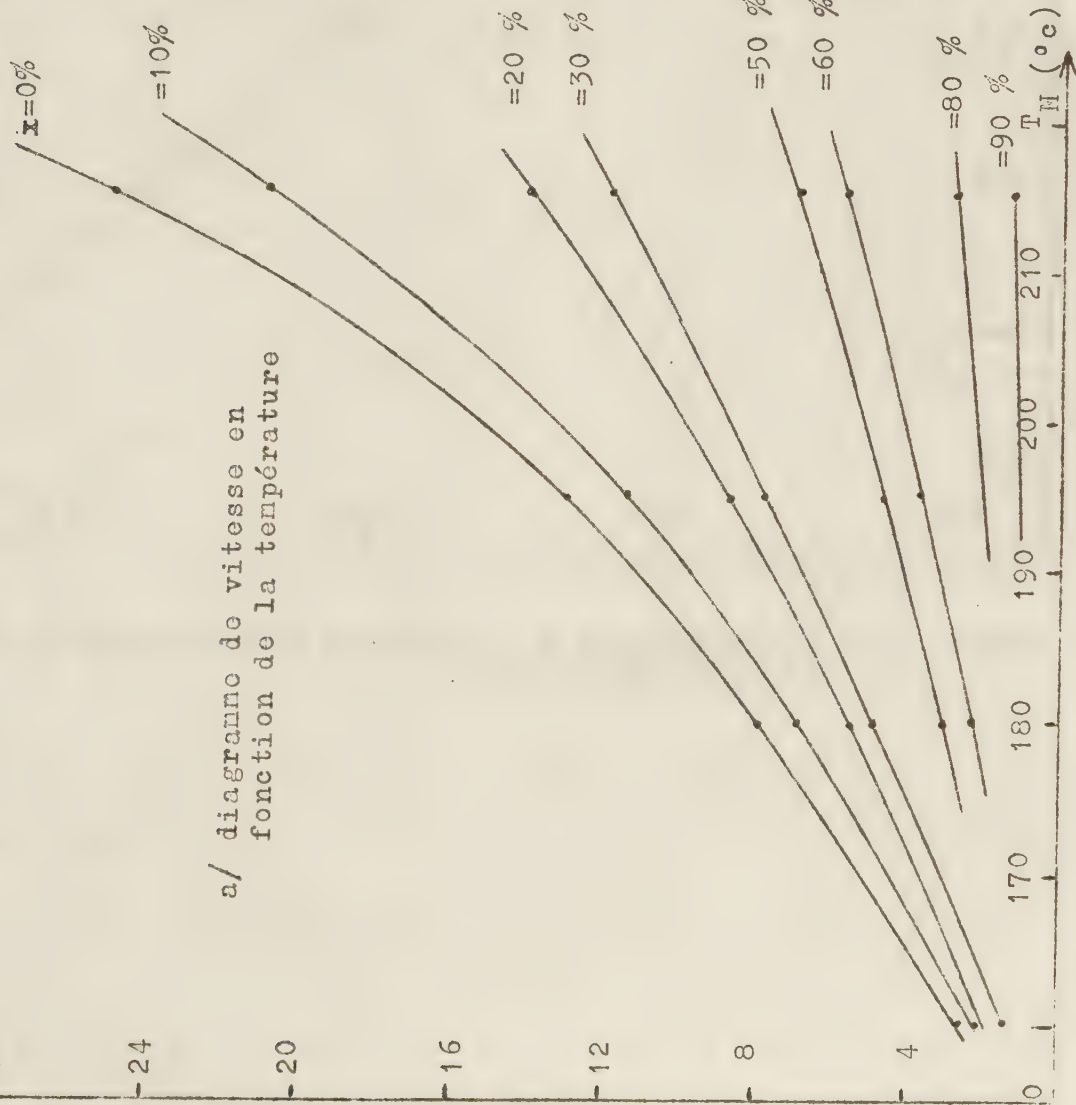
Figure 15 - Série C. Composition de la phase organique α en dichloropropane mole %.





$10^2 \cdot r \left[\frac{\text{gr HCl}}{\text{gr cata, h}} \right]$

a/ diagramme de vitesse en
fonction de la température



$10^2 \cdot r \left[\frac{\text{gr HCl}}{\text{gr cata, h}} \right]$

b/ diagramme de vitesse en
fonction de x .

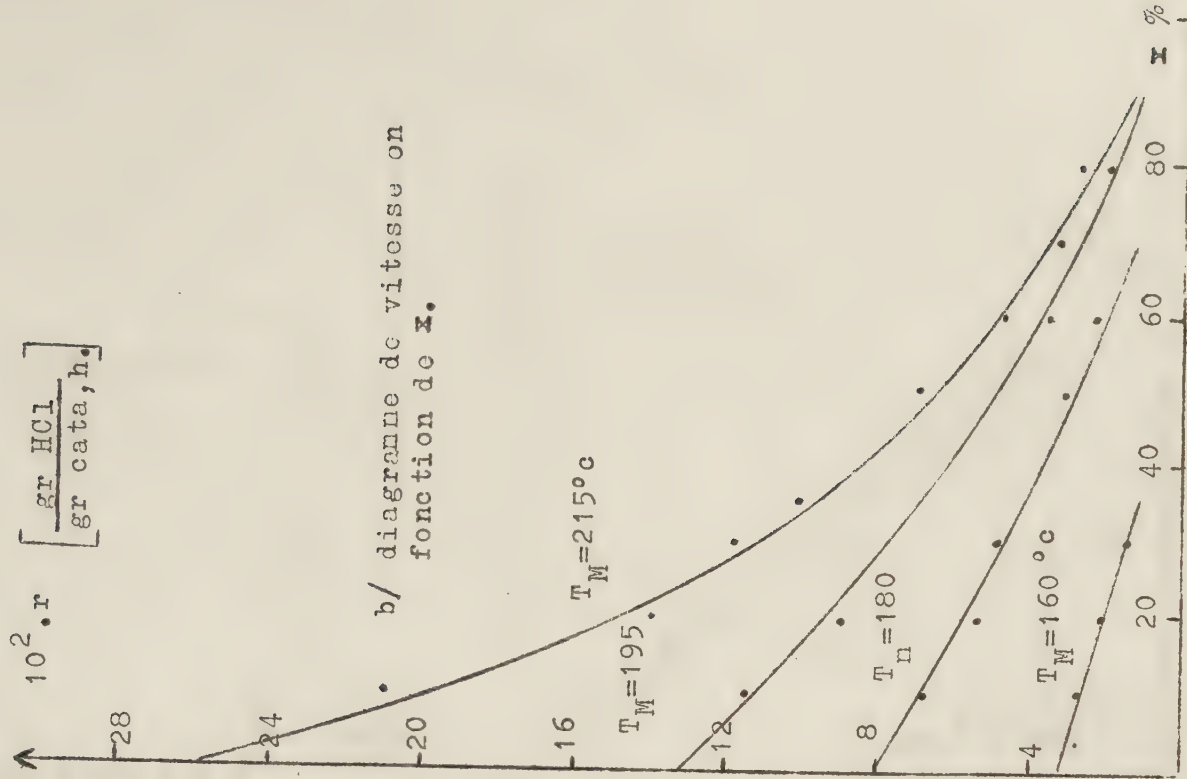


Figure 18 - Série C - Diagramme de vitesse.

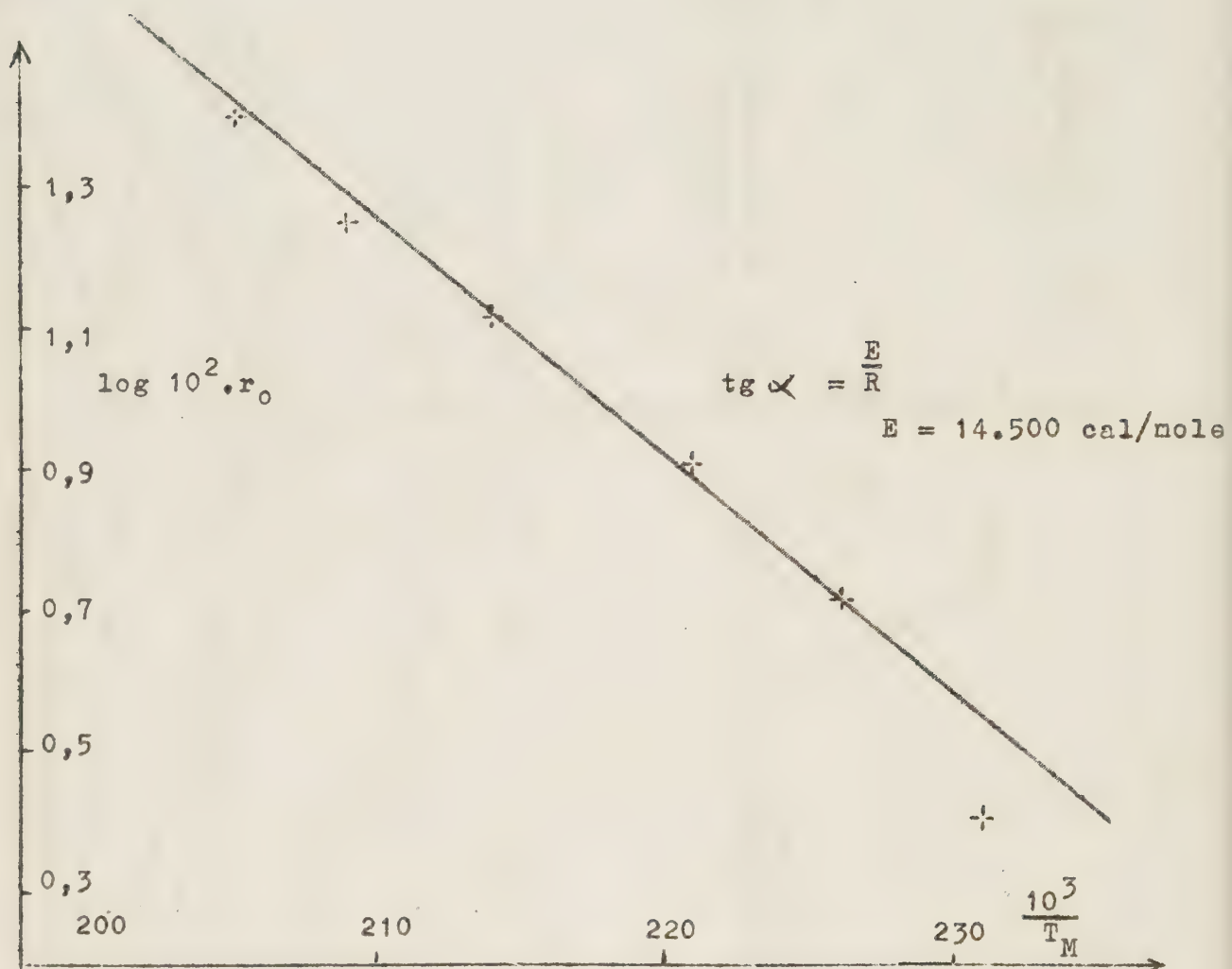


Figure 19 - Détermination de l'énergie d'activation de la réaction principale.

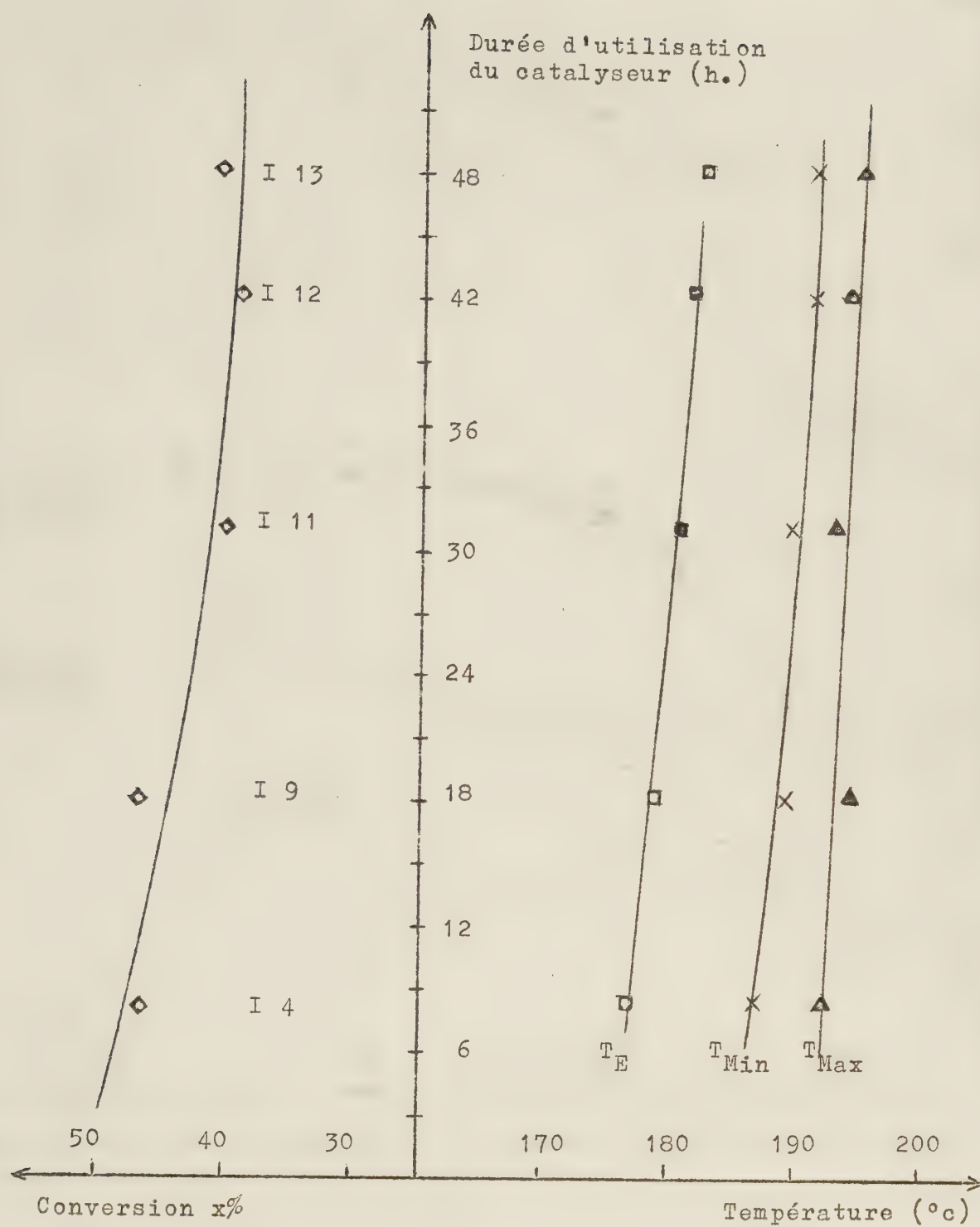


Figure 21 - Série E. Baisse d'activité du catalyseur.

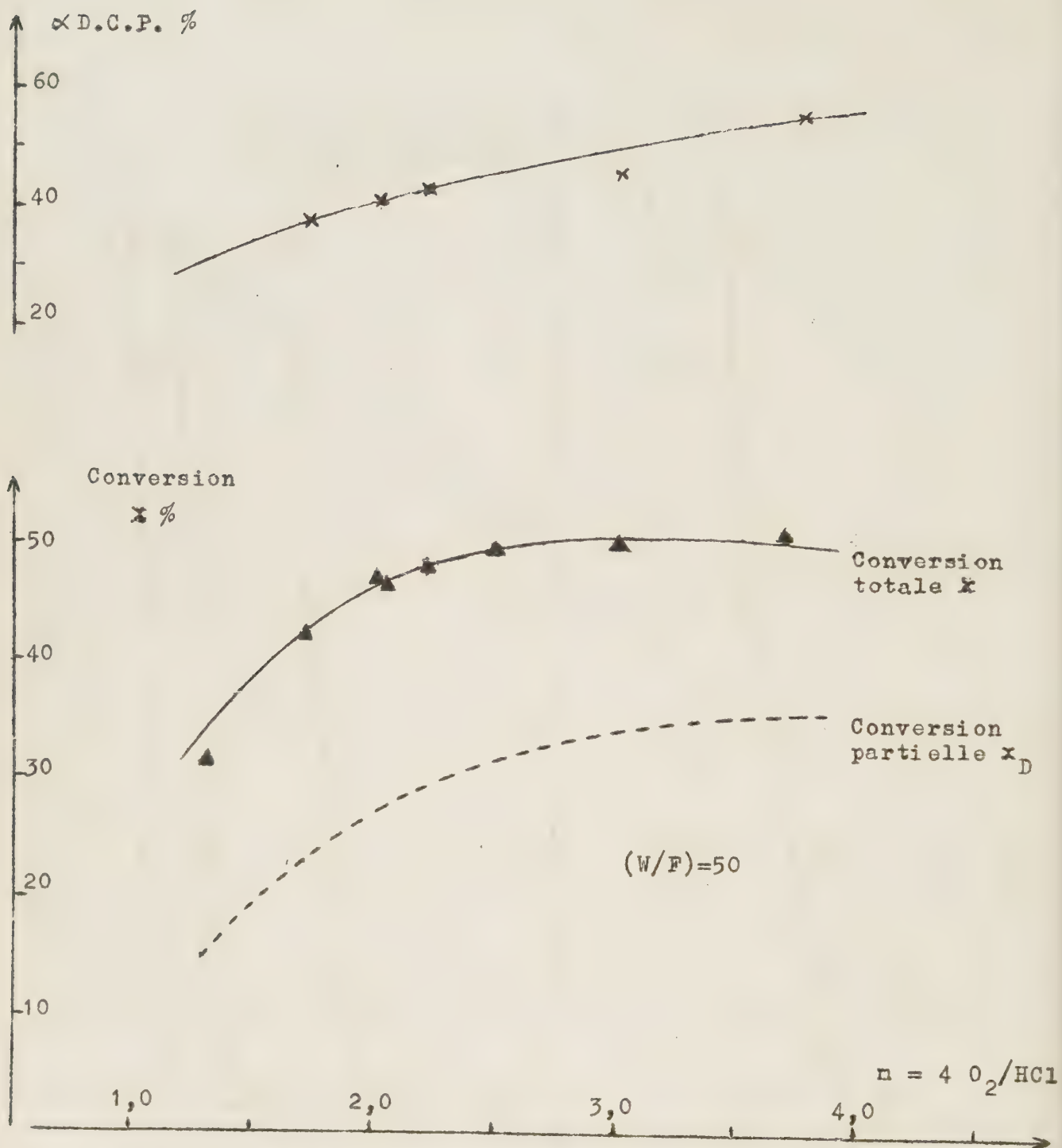


Figure 22 - Série E I - Conversion $\bar{x}$ en fonction de l'excès d'air.

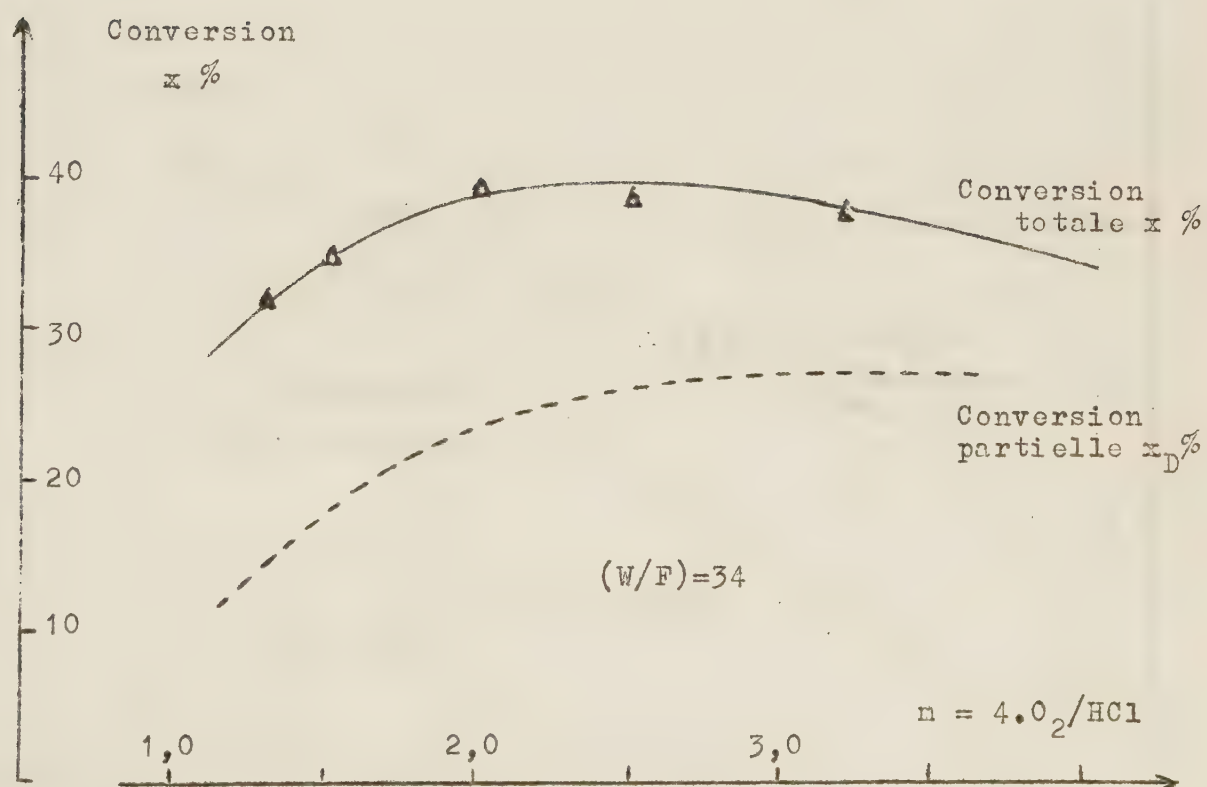
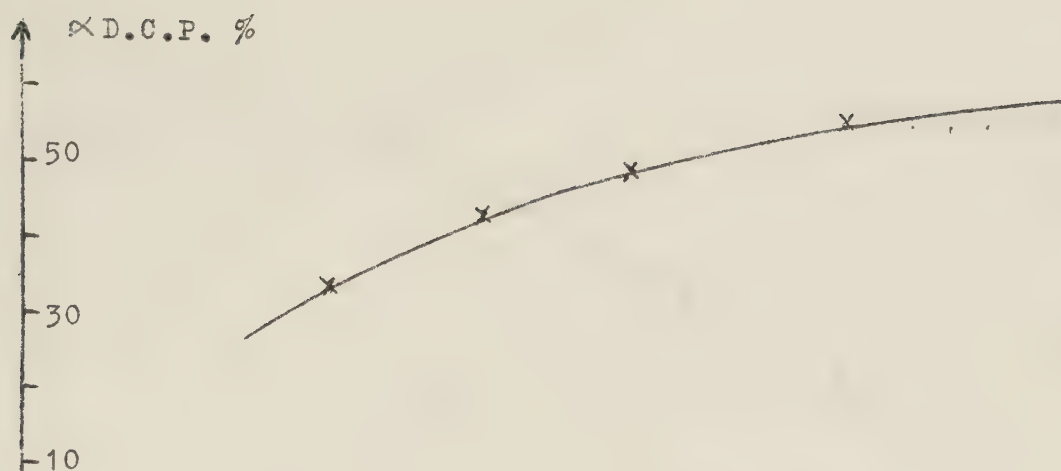


Figure 23 - Série E II - Conversion x en fonction de l'excès d'air.

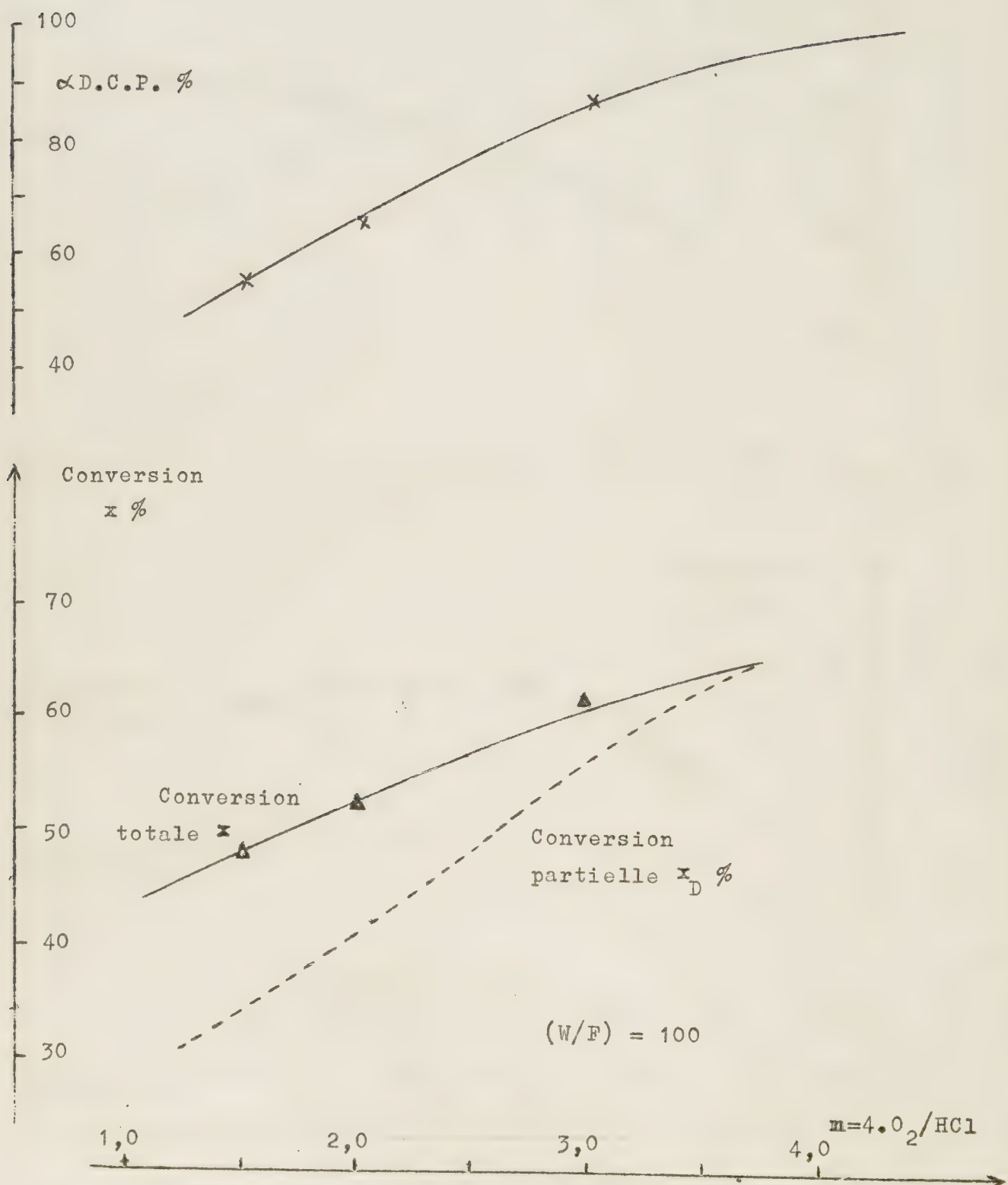


Figure 24 - Série E III - Conversion x en fonction de l'excès d'air.

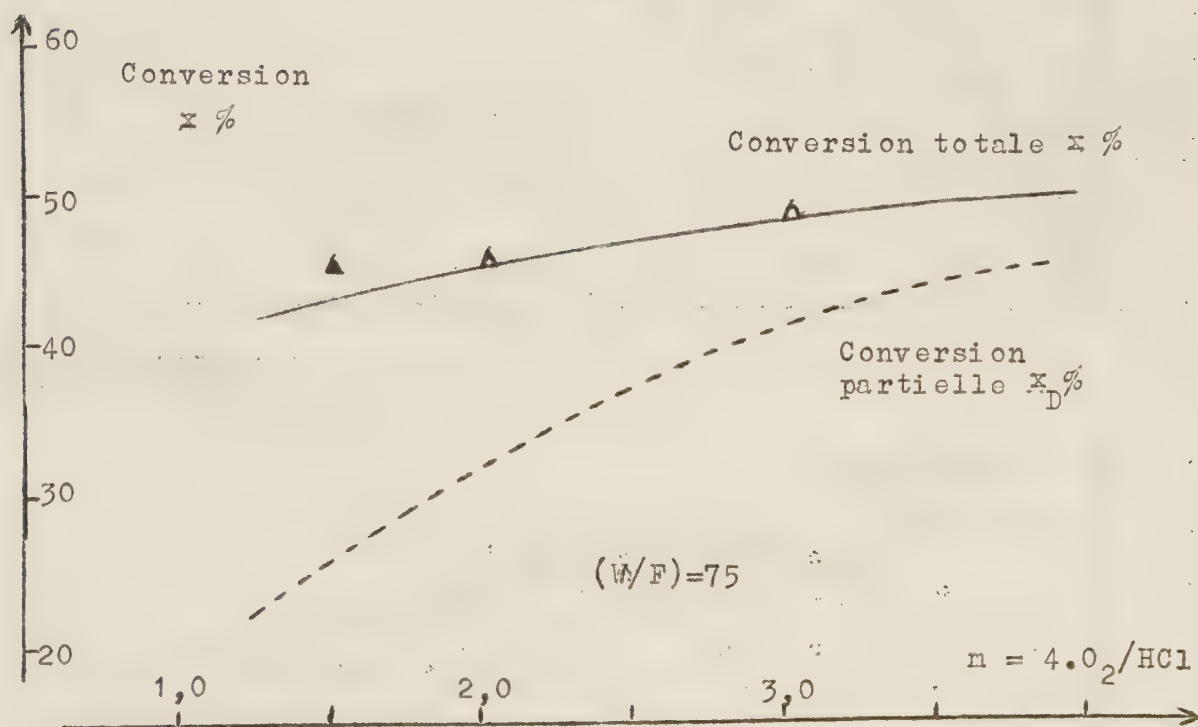


Figure 25 - Série E IV - Conversion $\bar{x}$ en fonction de l'excès d'air.

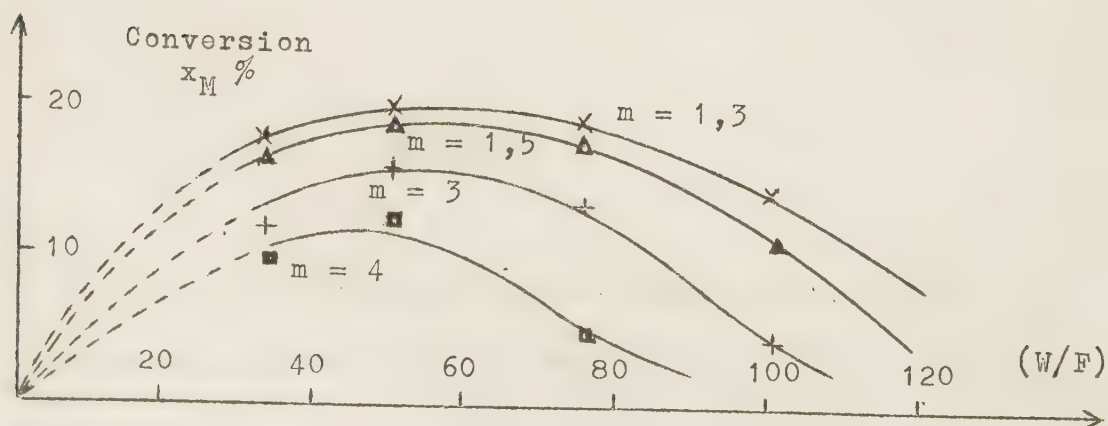
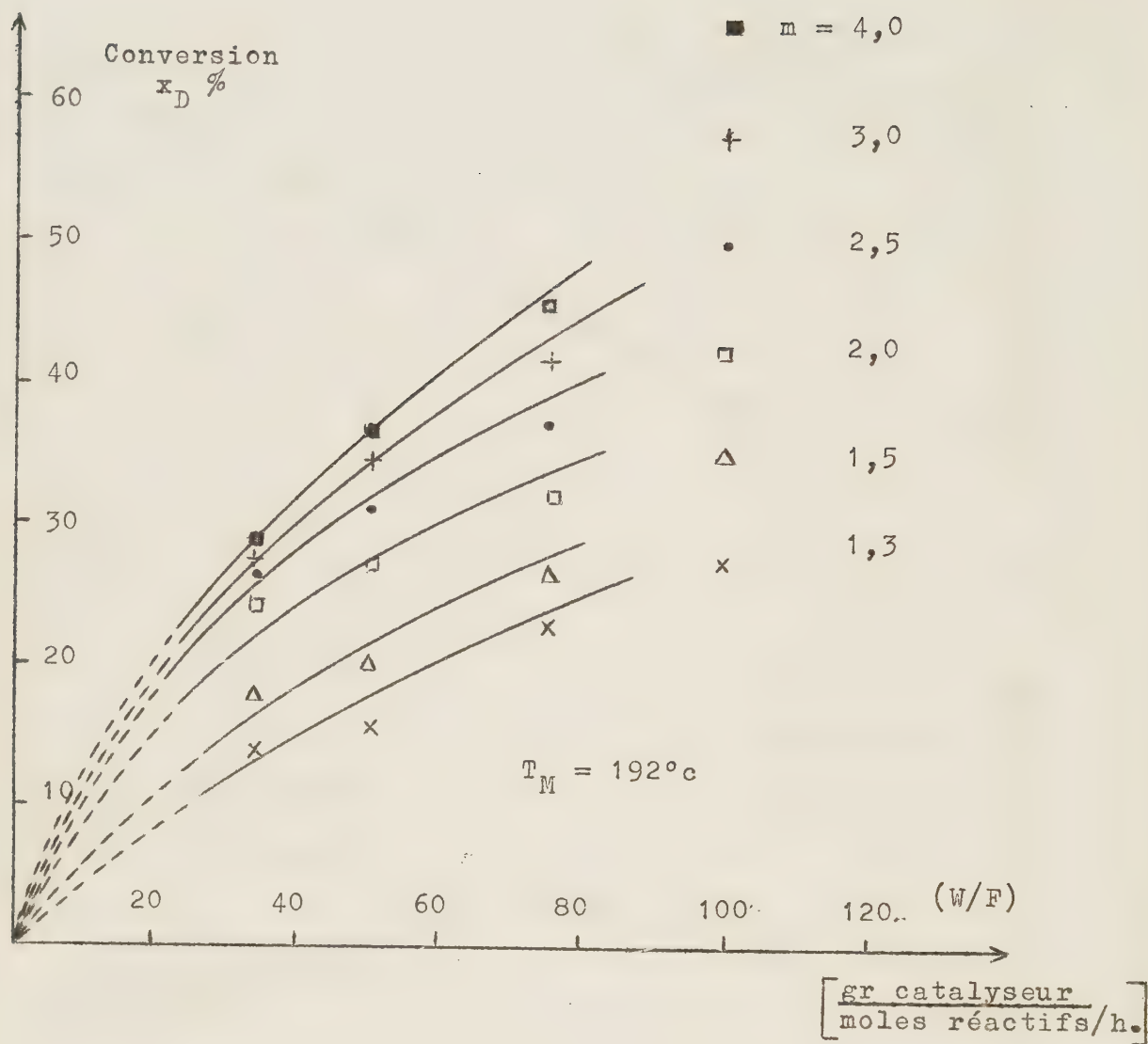


Figure 26 - Série E. Conversions x_D et x_M en fonction de (W/F).

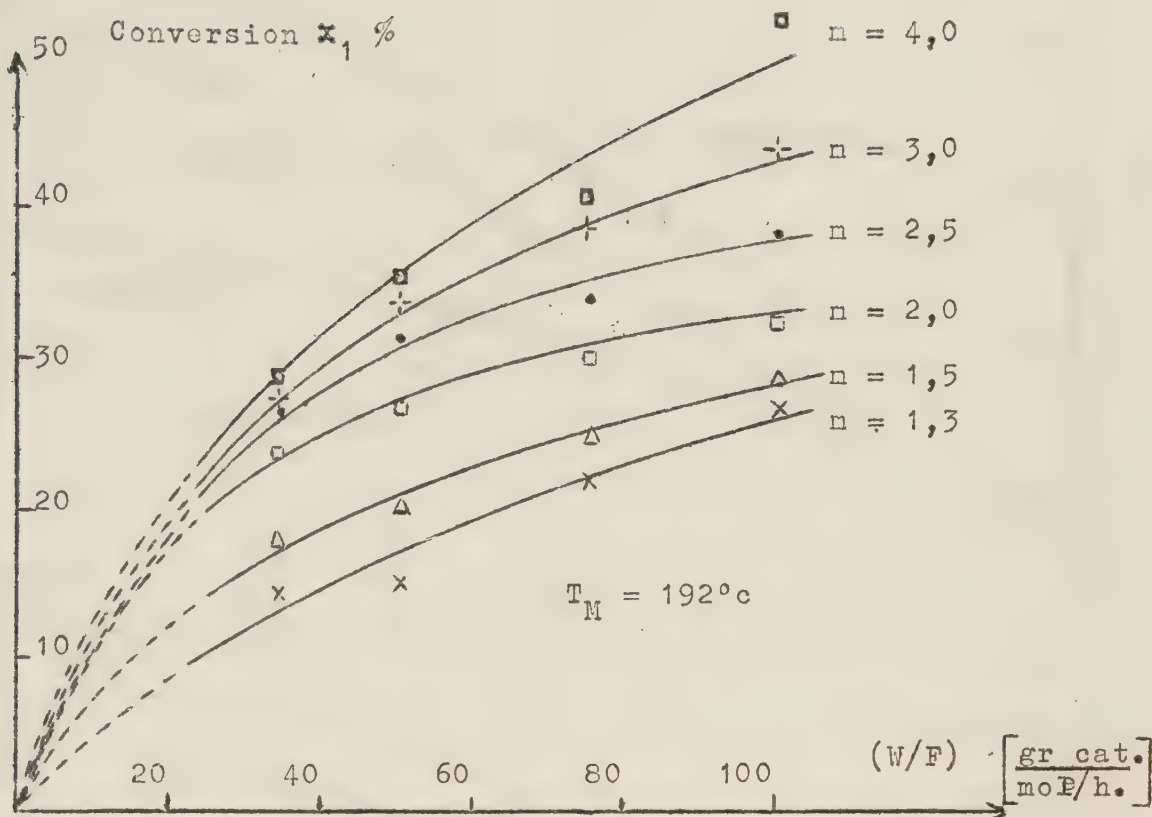


Figure 27 - Série E - Conversion partielle x_1 en fonction de (W/F) .

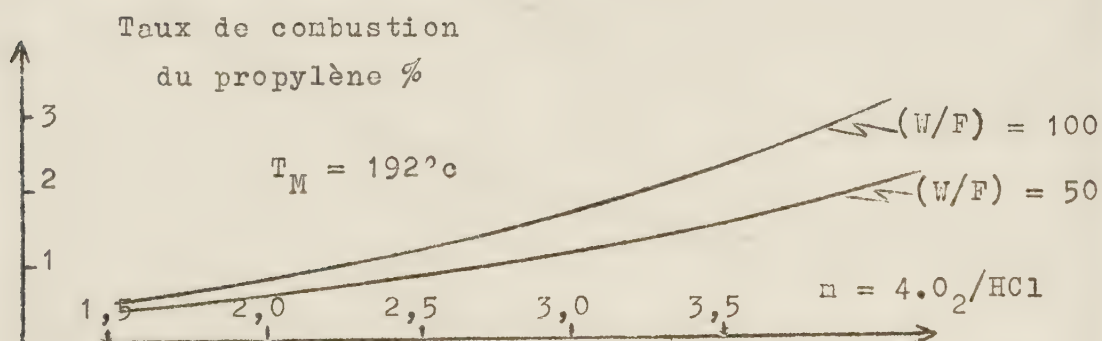
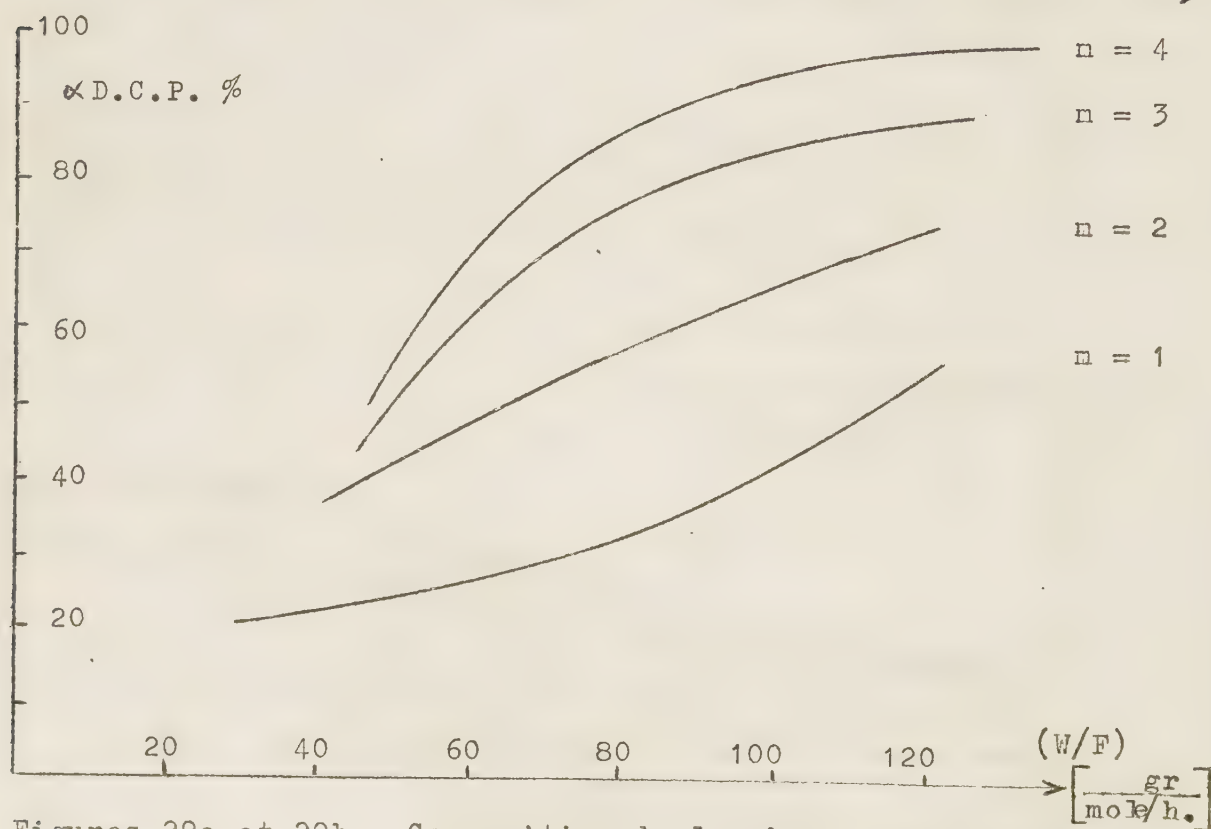
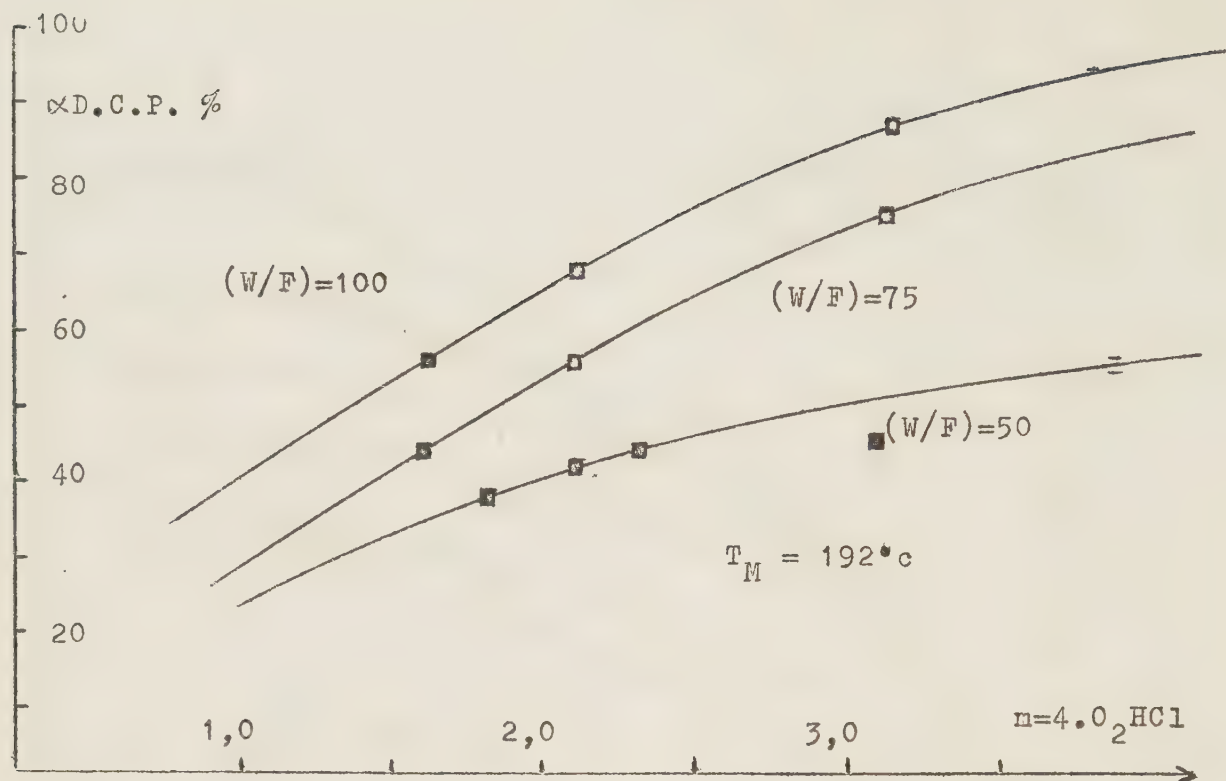


Figure 28 - Taux de combustion du propylène. Série E



Figures 29a et 29b - Composition de la phase organique en fonction de n et de (W/F) .

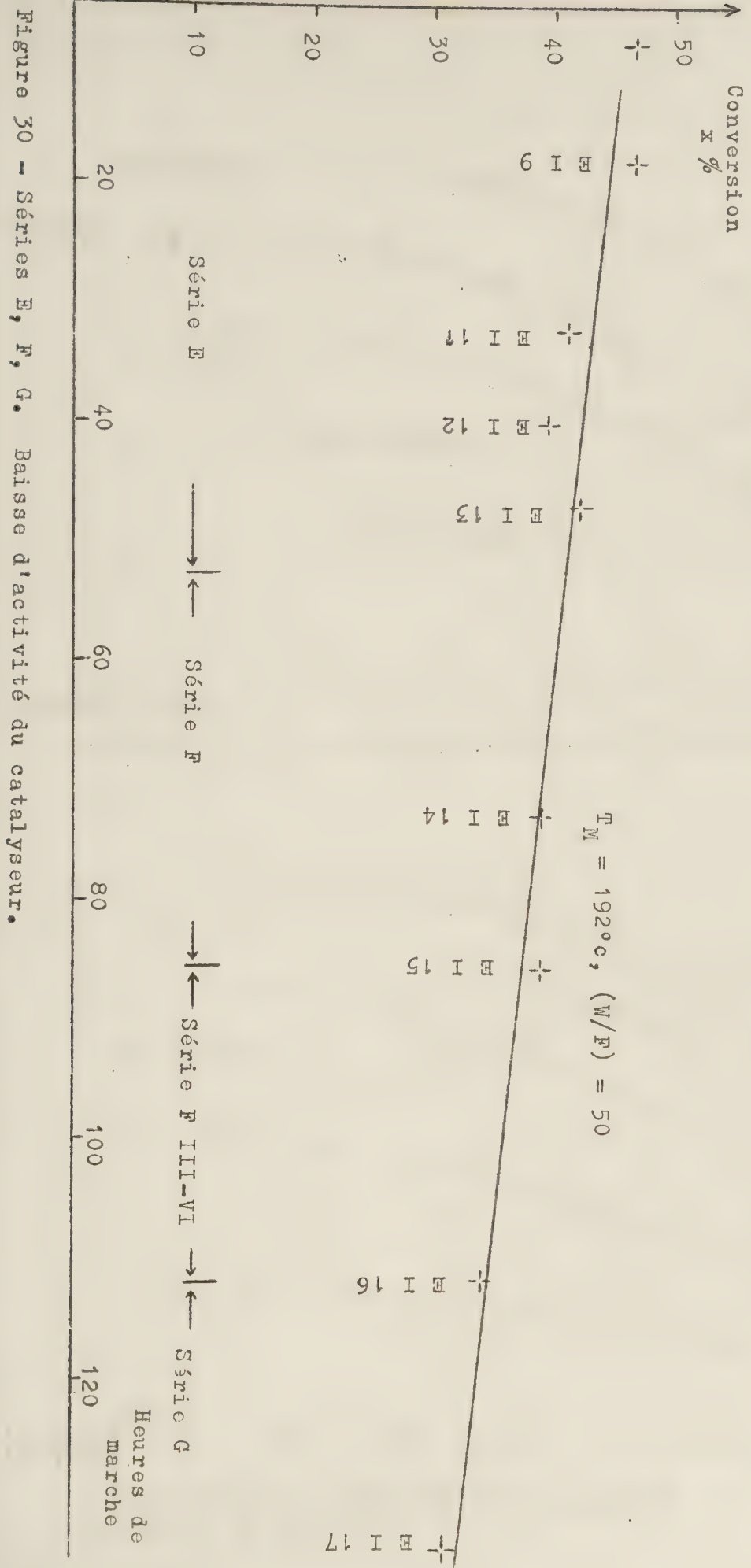
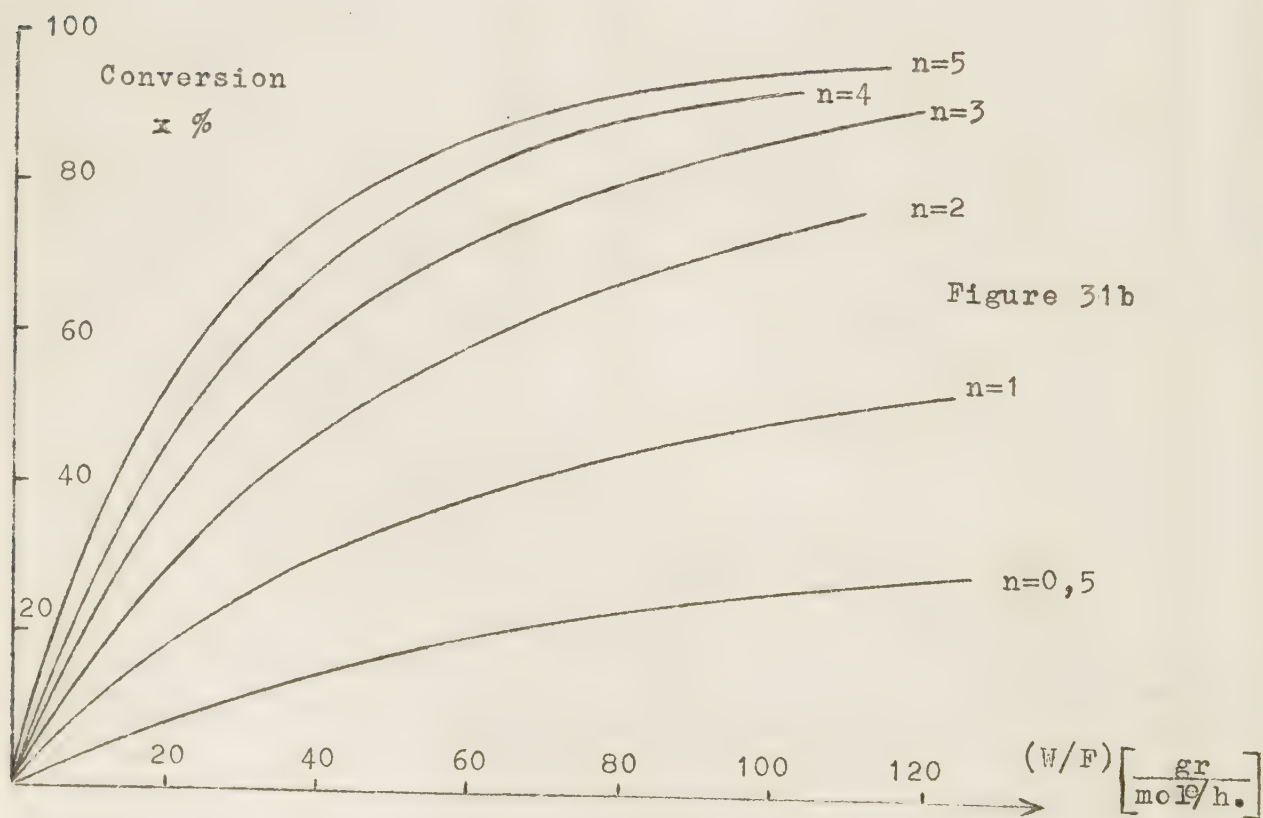
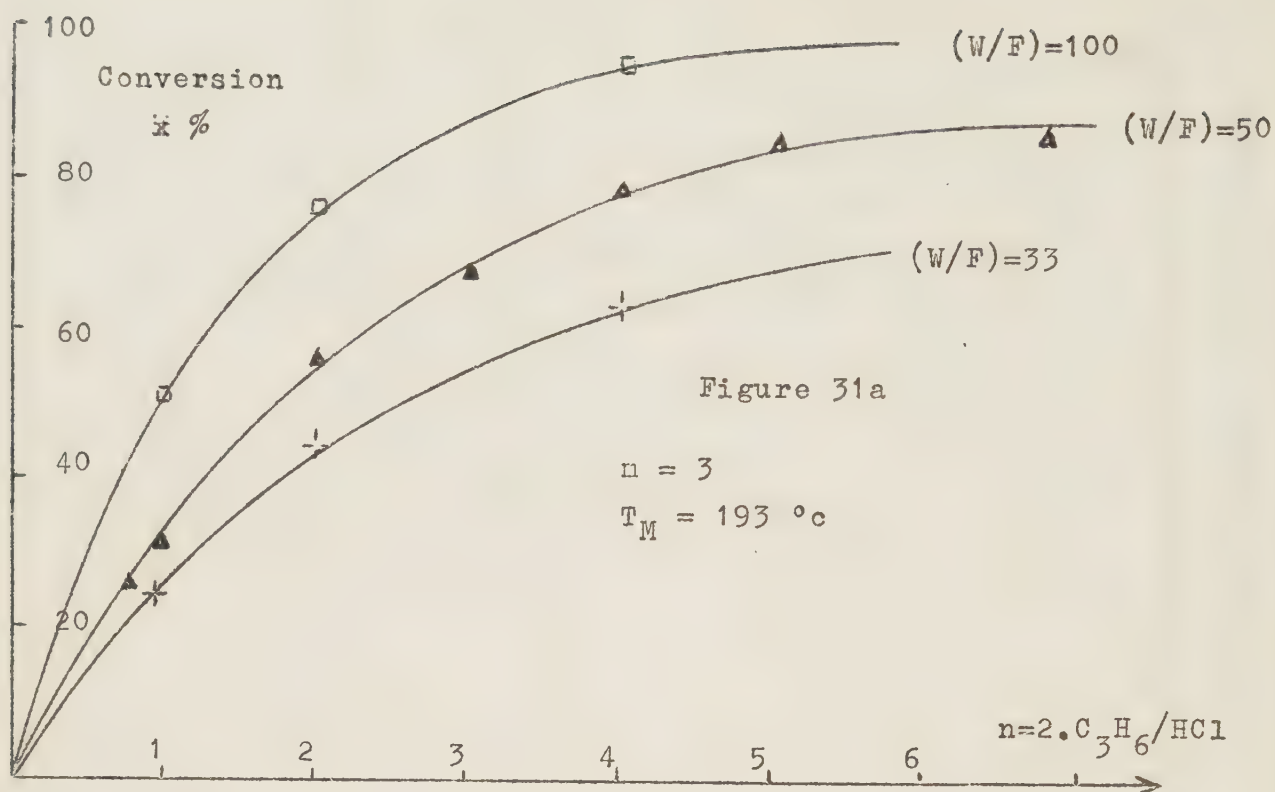
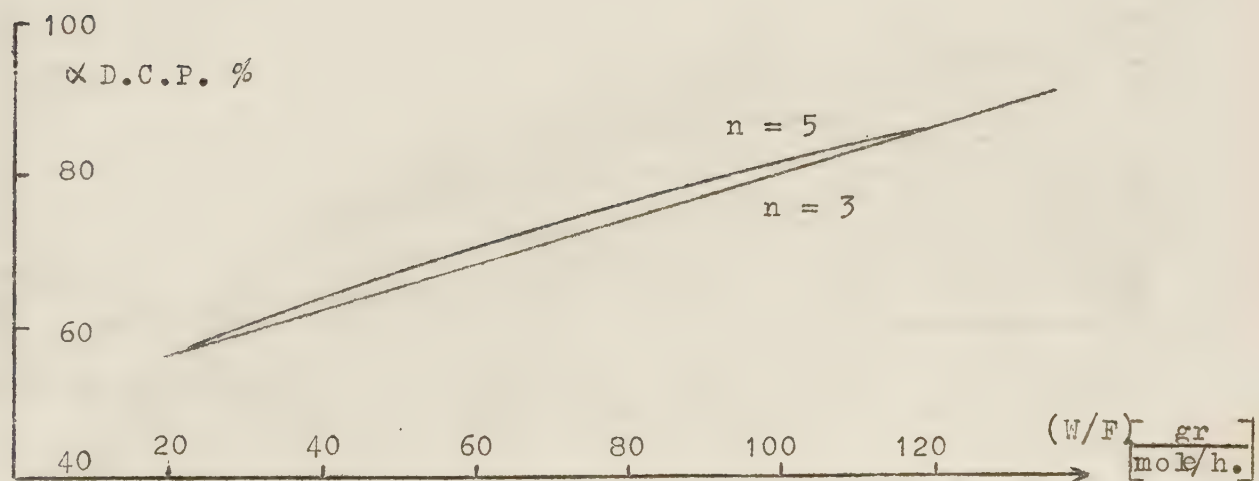
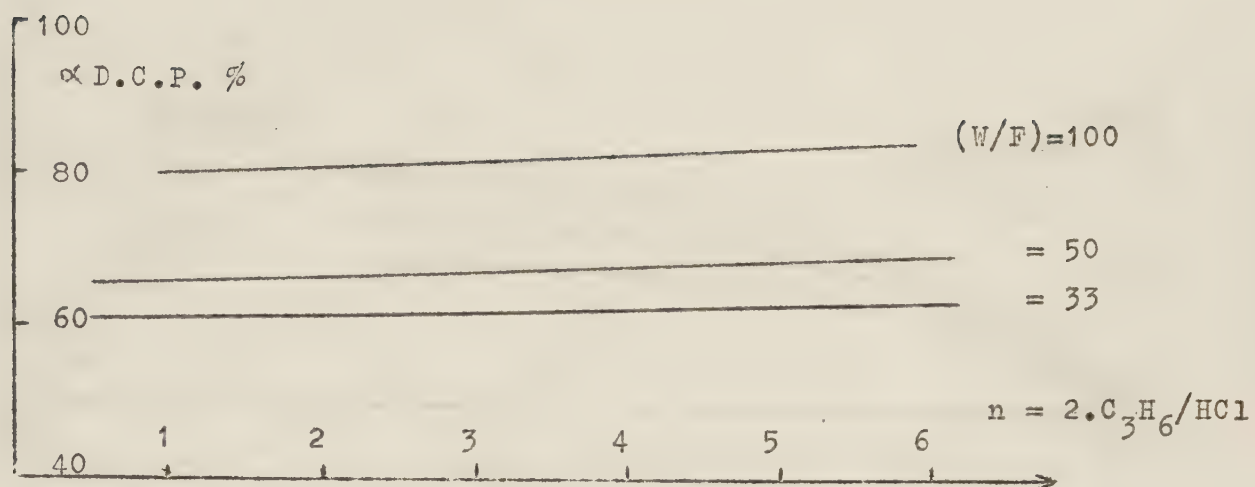


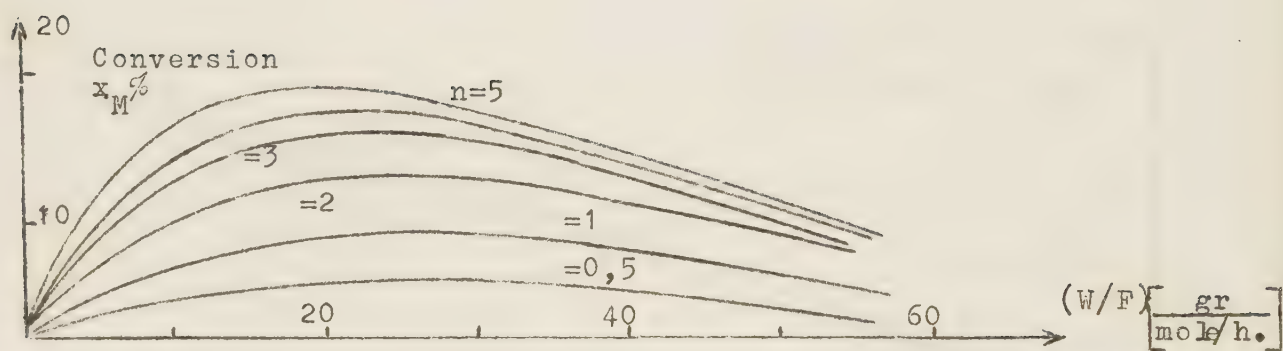
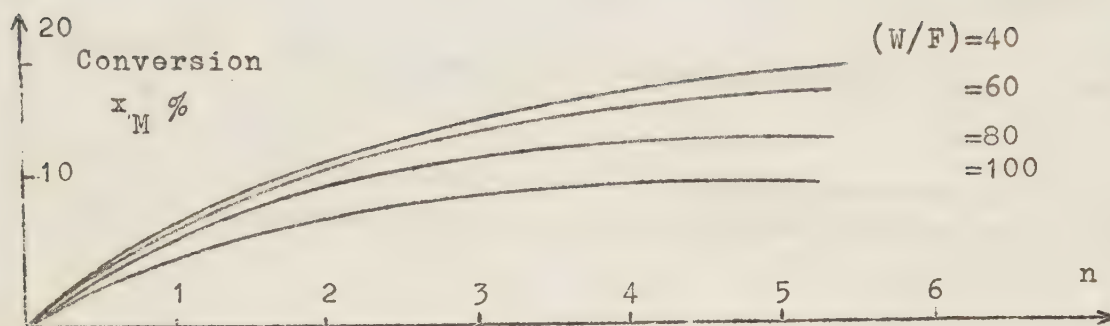
Figure 30 - Séries E, F, G. Baisse d'activité du catalyseur.



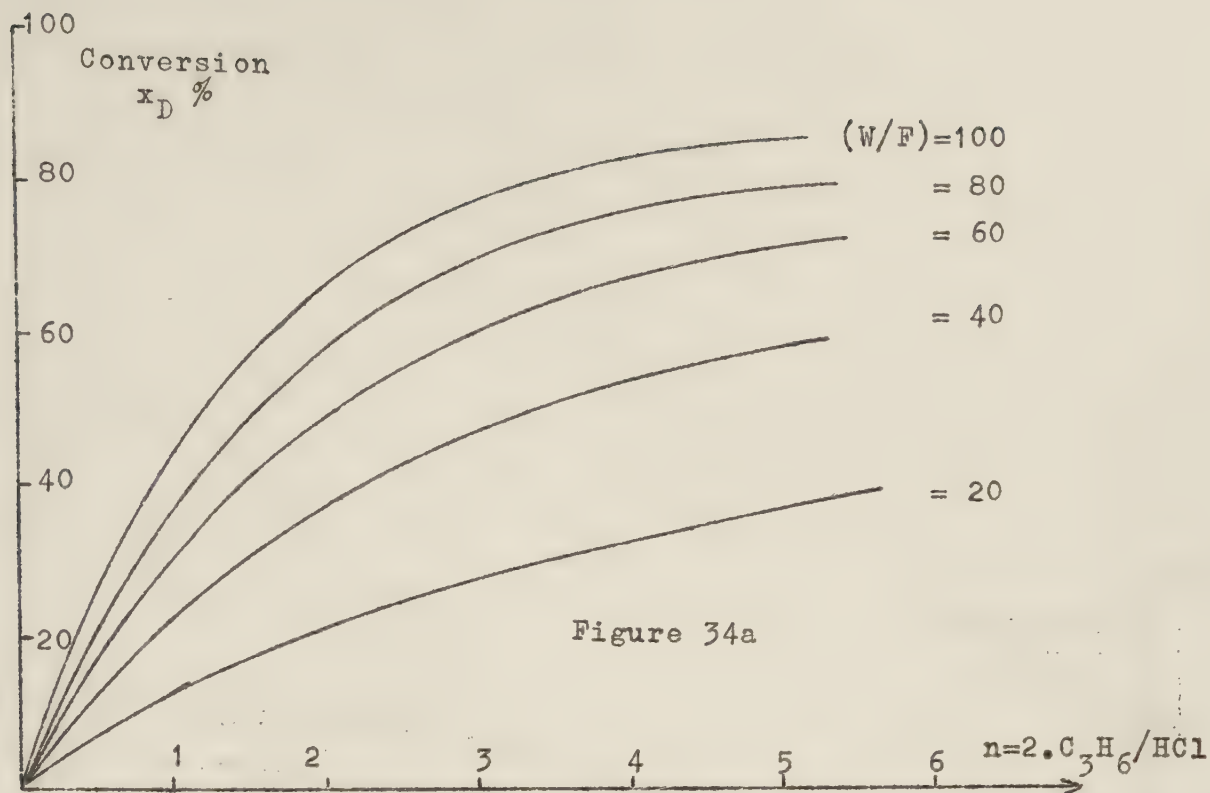
Figures 31a et 31b - Série F - Conversion $\bar{x}$ en fonction des facteurs-temps et des excès de propylène.



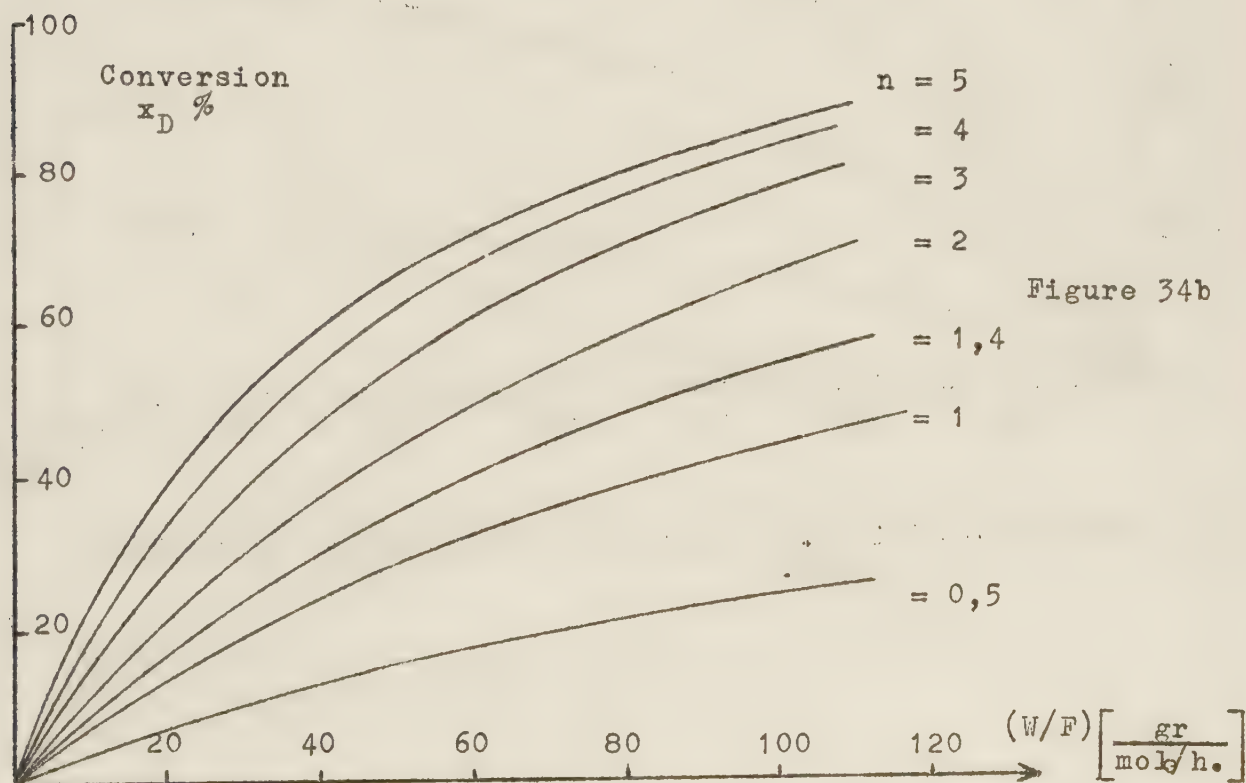
Figures 32a et 32b - Série F - Composition de la phase organique en fonction de n et de (W/F)



Figures 33a et 33b - Série F - Conversion partielle x_M en fonction de n et de (W/F)



Figures 34a et 34b - Série F. Conversion partielle x_D en fonction de n et de (W/F)



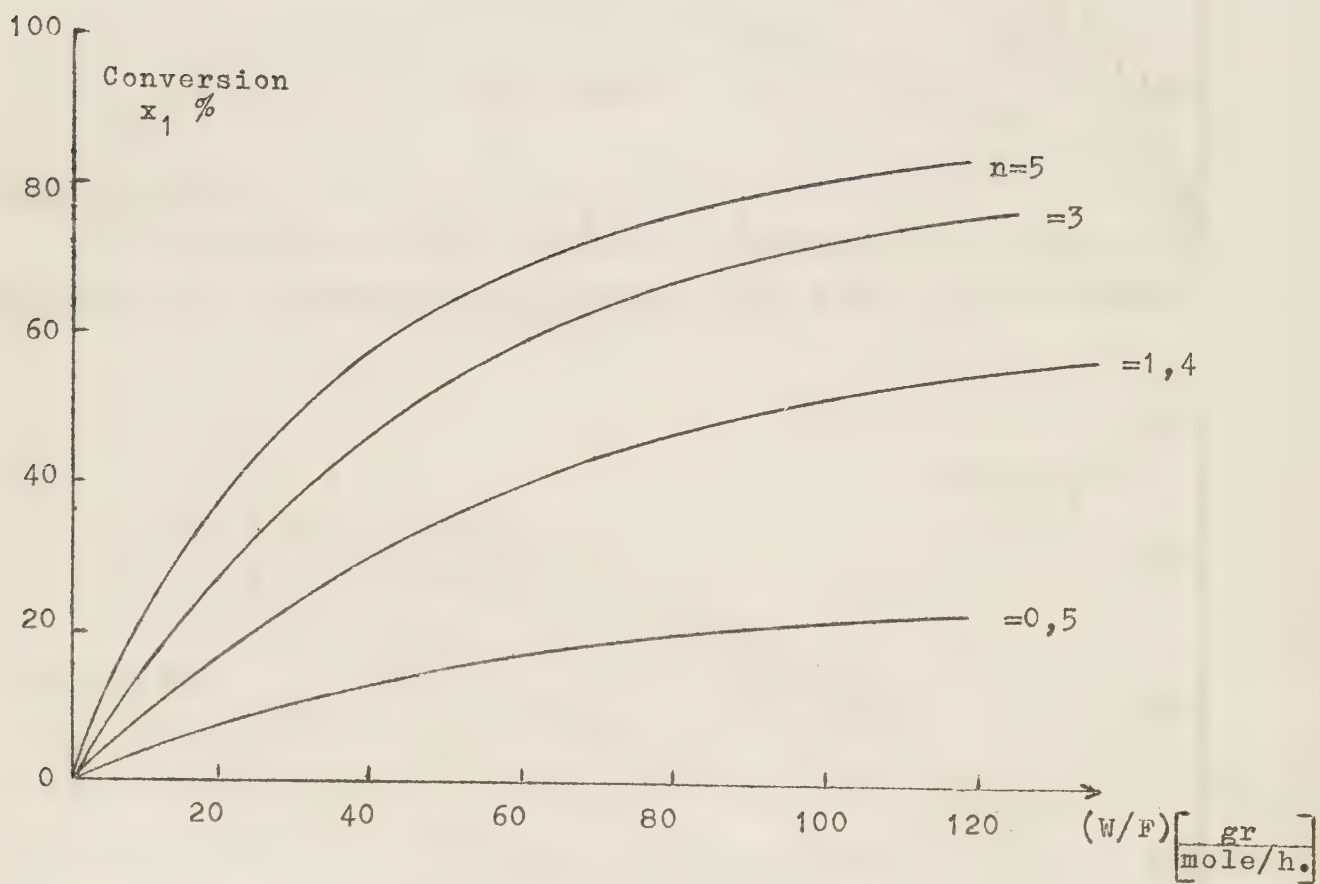


Figure 35 - Série F. Conversion partielle x_1 en fonction de (W/F) .

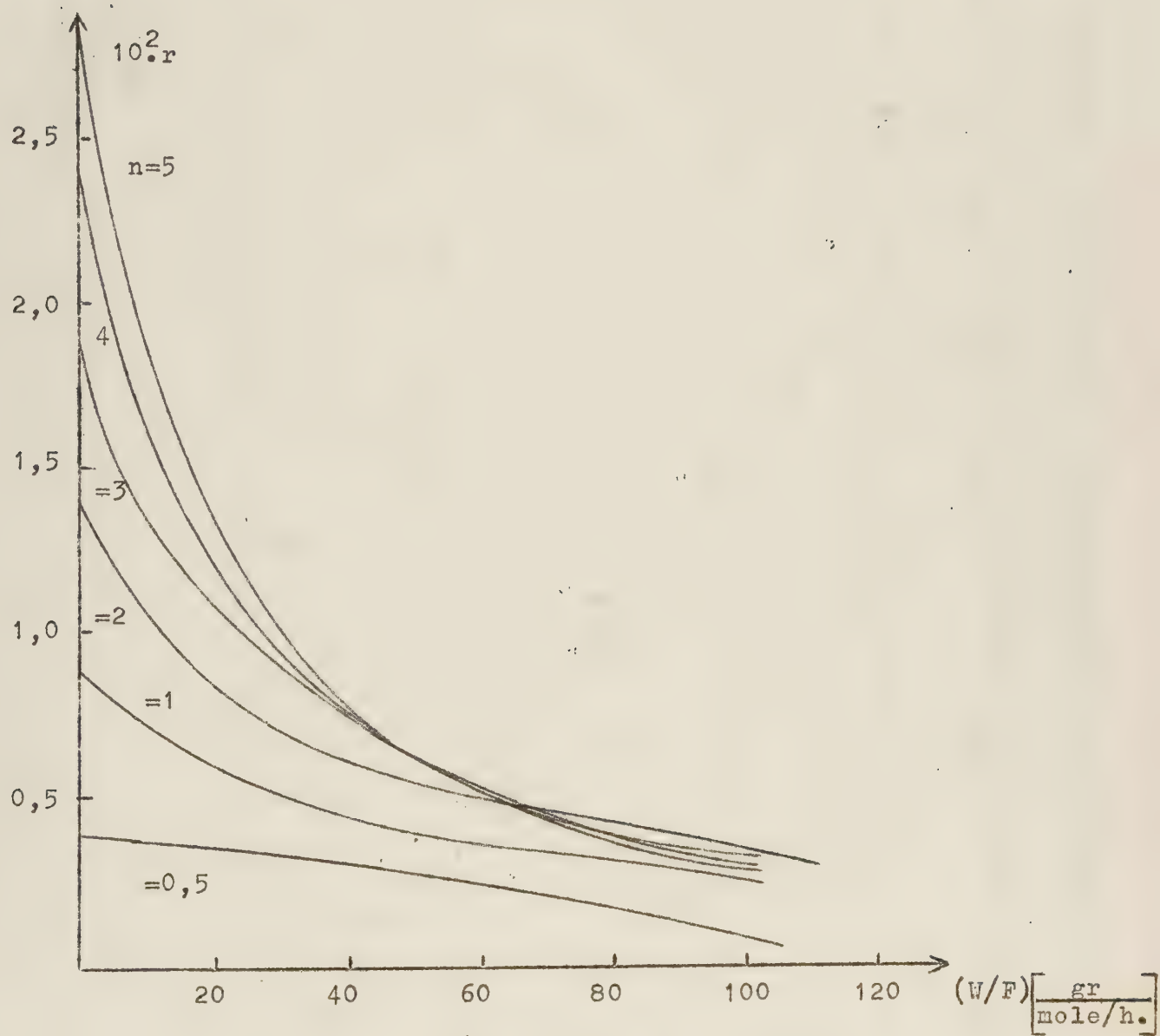


Figure 36 - Série F. Vitesse de conversion de l'acide chlorhydrique selon x_D .

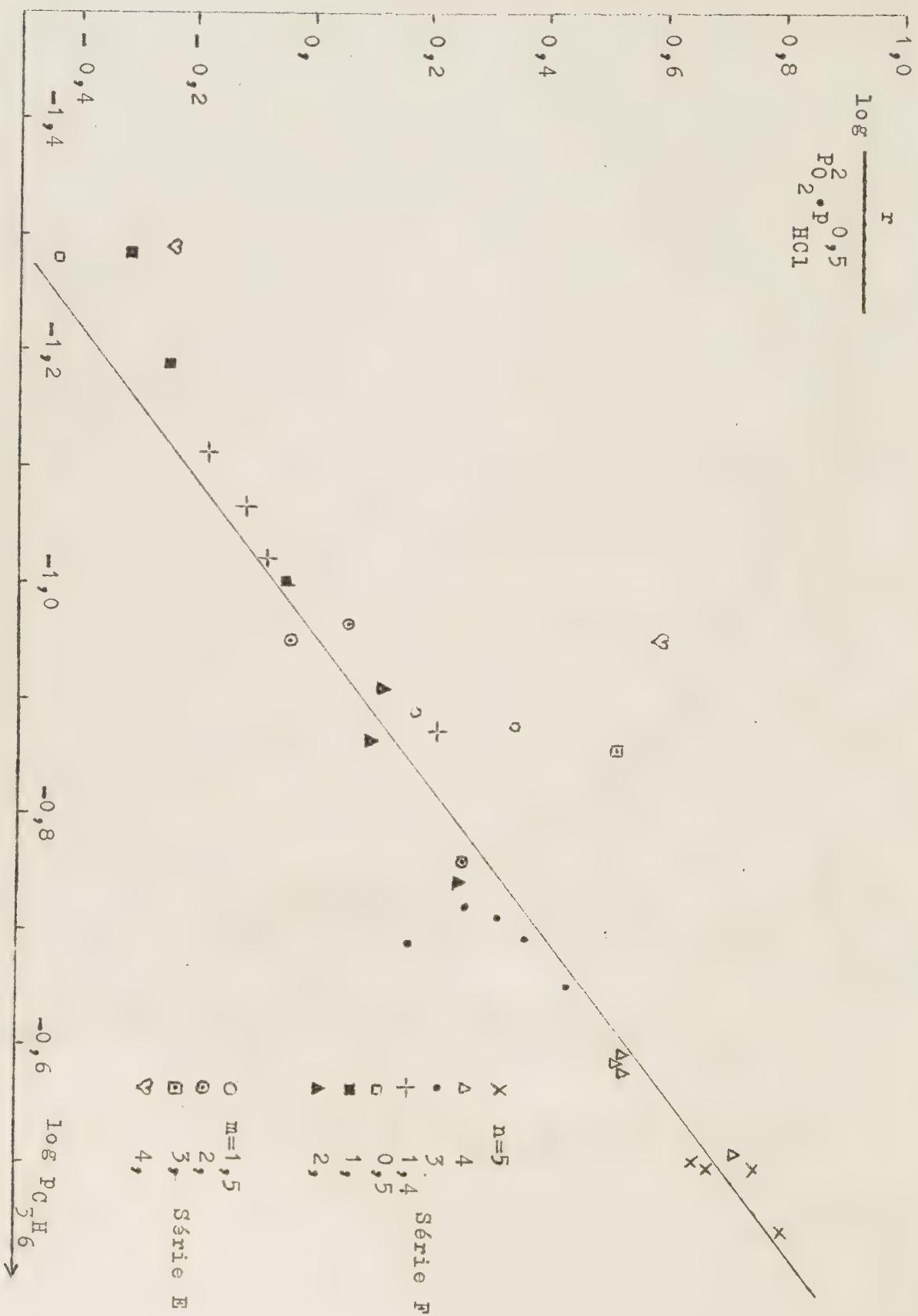


Figure 37 - Séries E et F. Relation vitesses-pressions partielles.

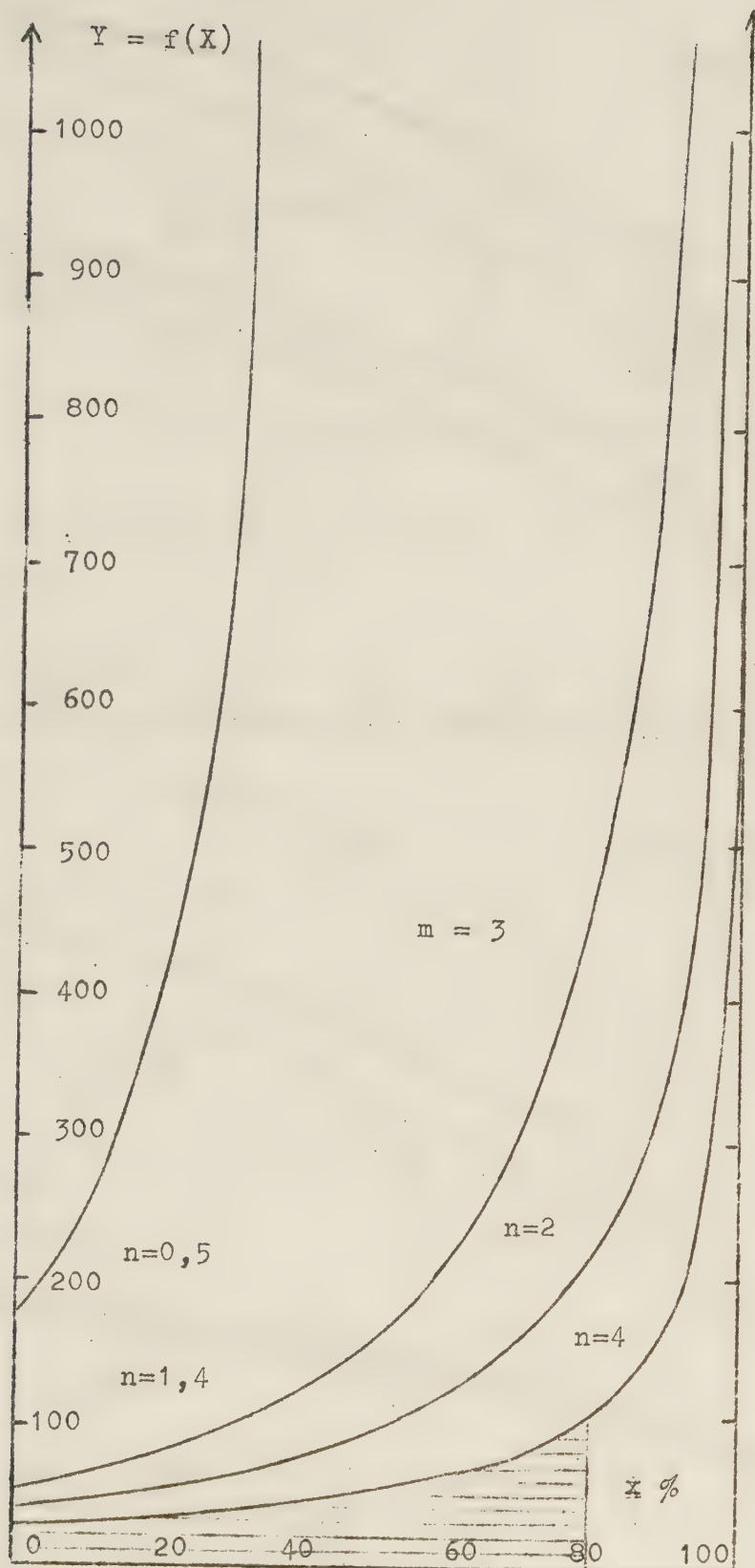


Figure 38 - Intégration de la formule de vitesse.

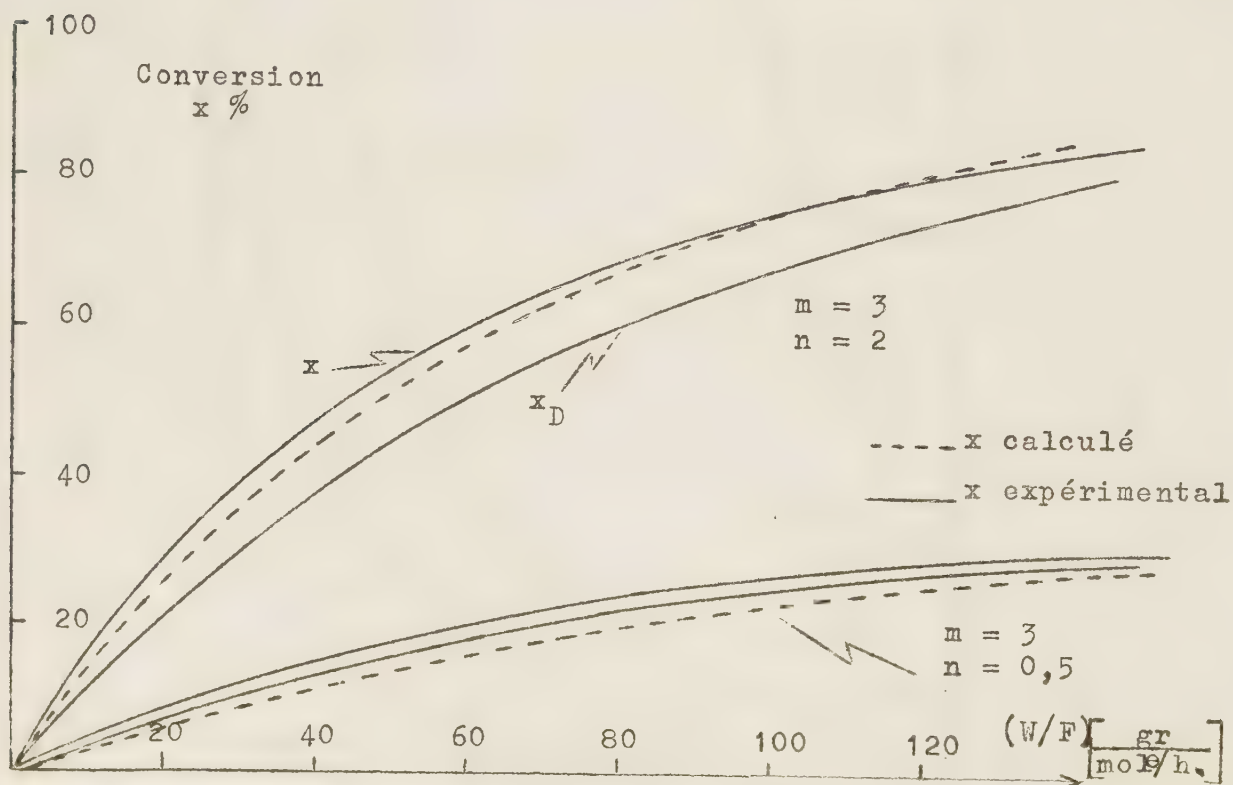
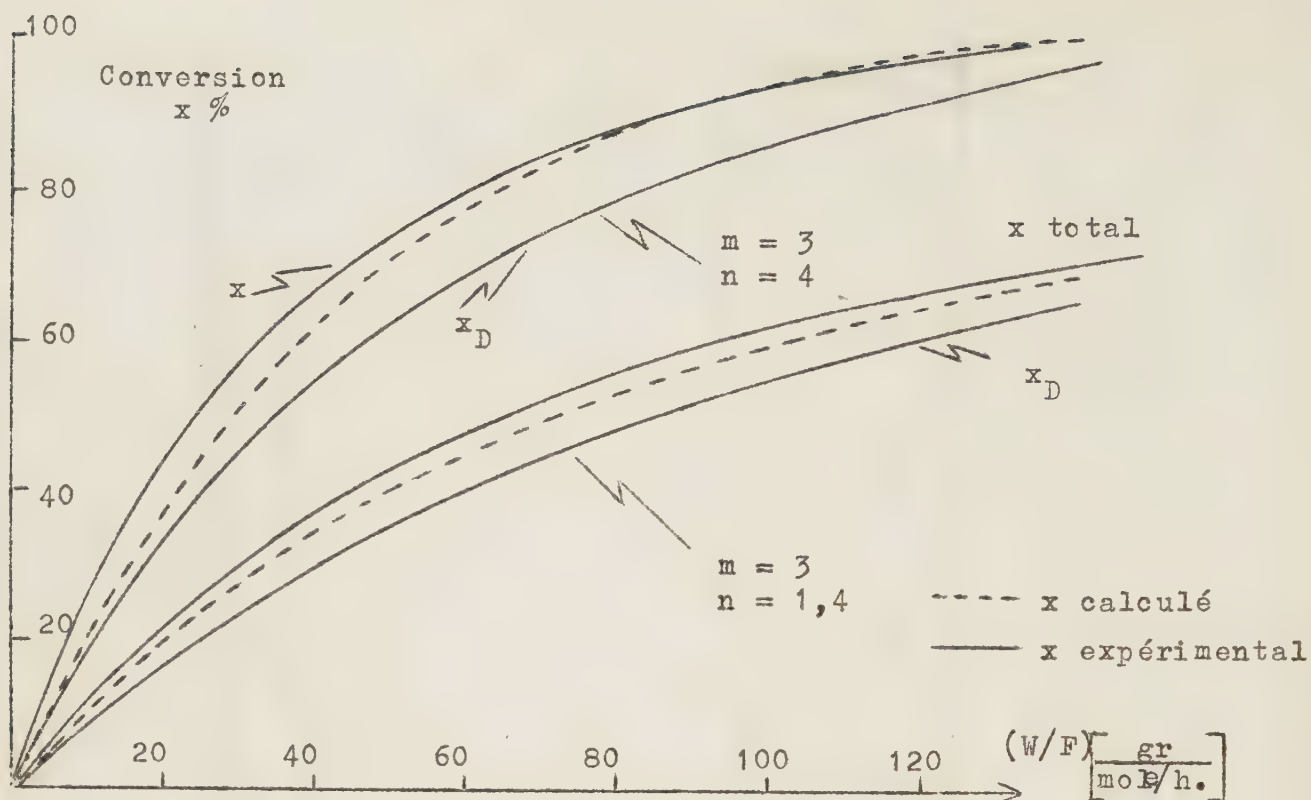


Figure 39 - Conversion effective et conversion calculée pour la série F.

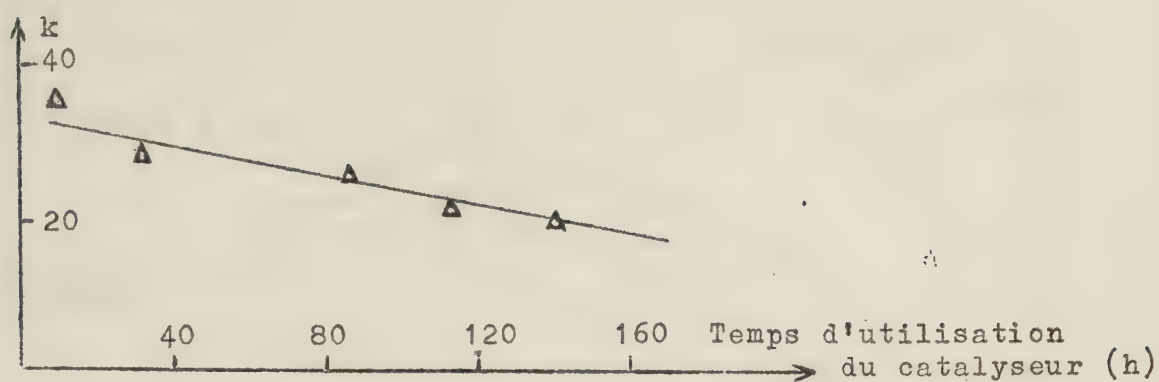


Figure 39c - Baisse d'activité du catalyseur.

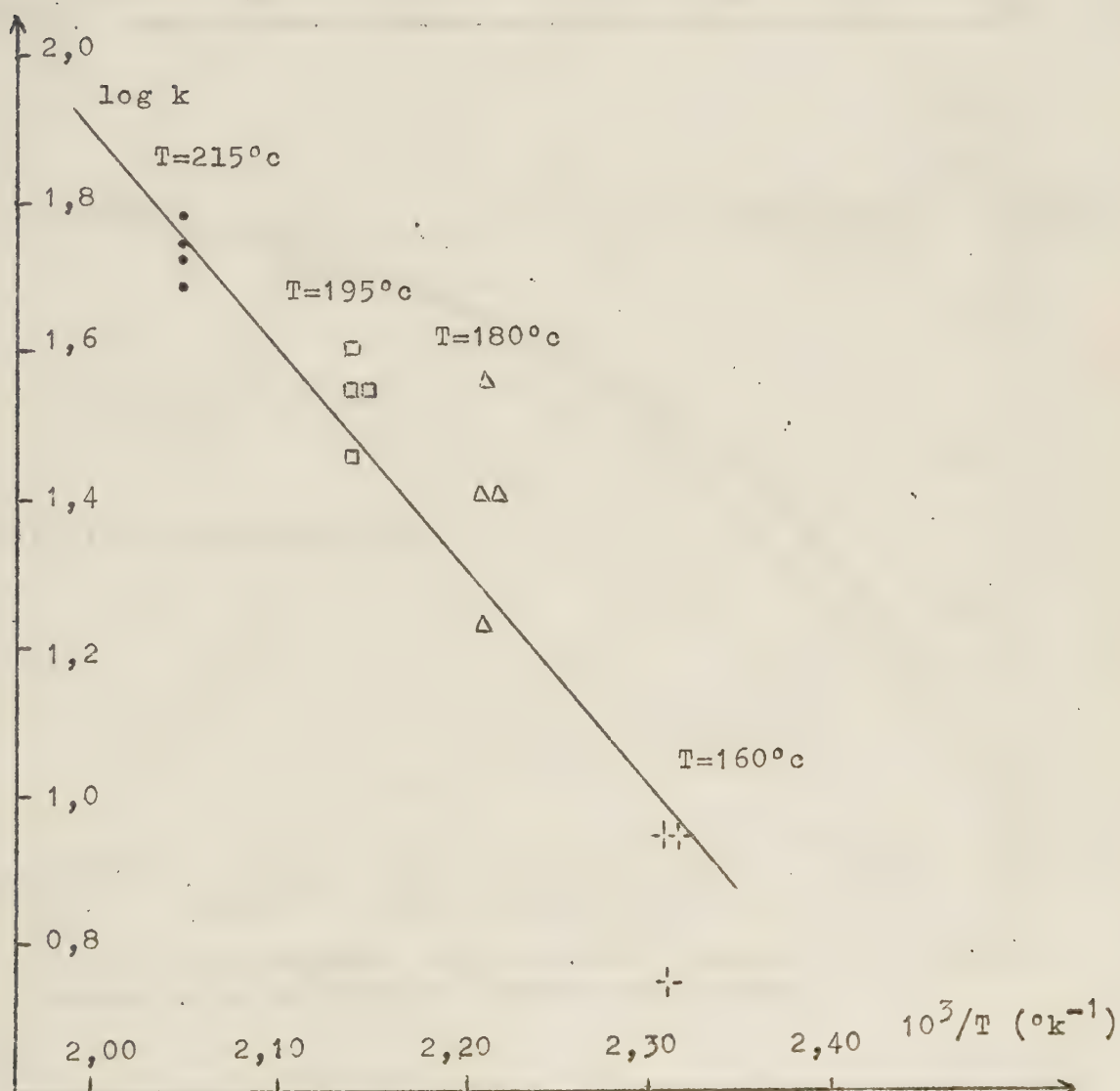


Figure 40 - Application de la formule de vitesse à la série C. Energie d'activation.

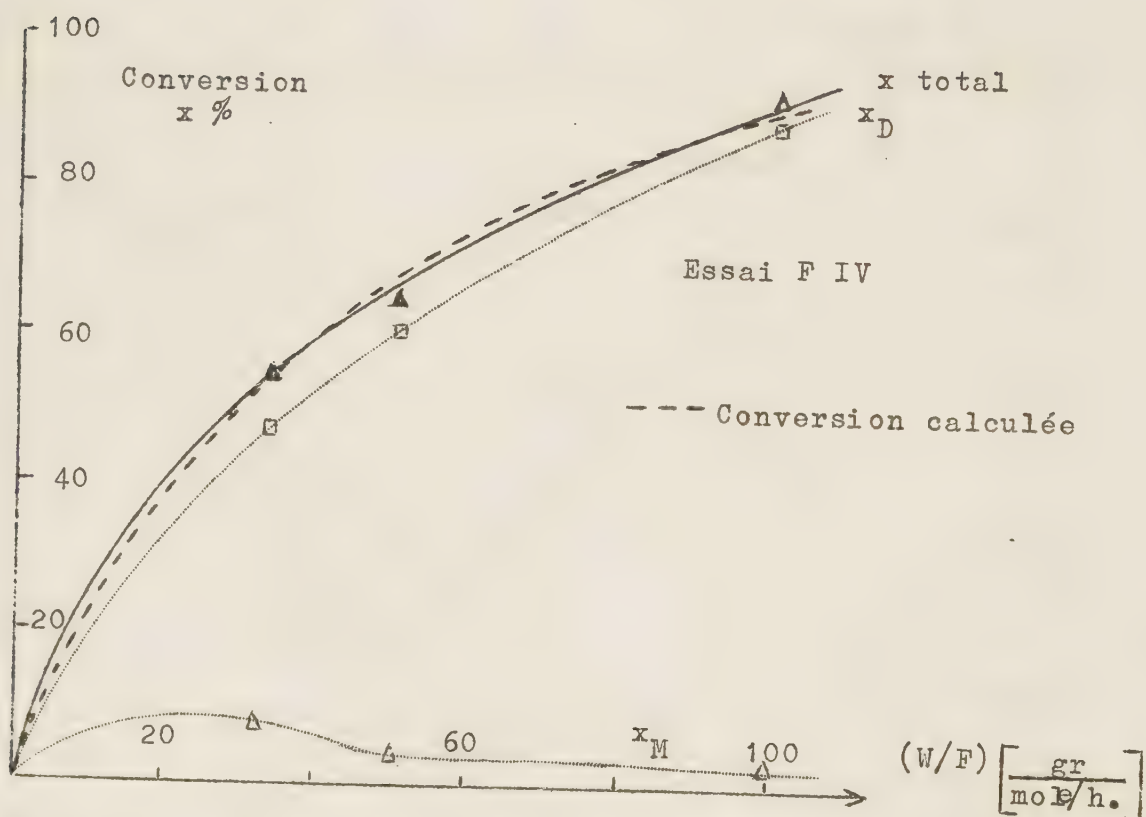
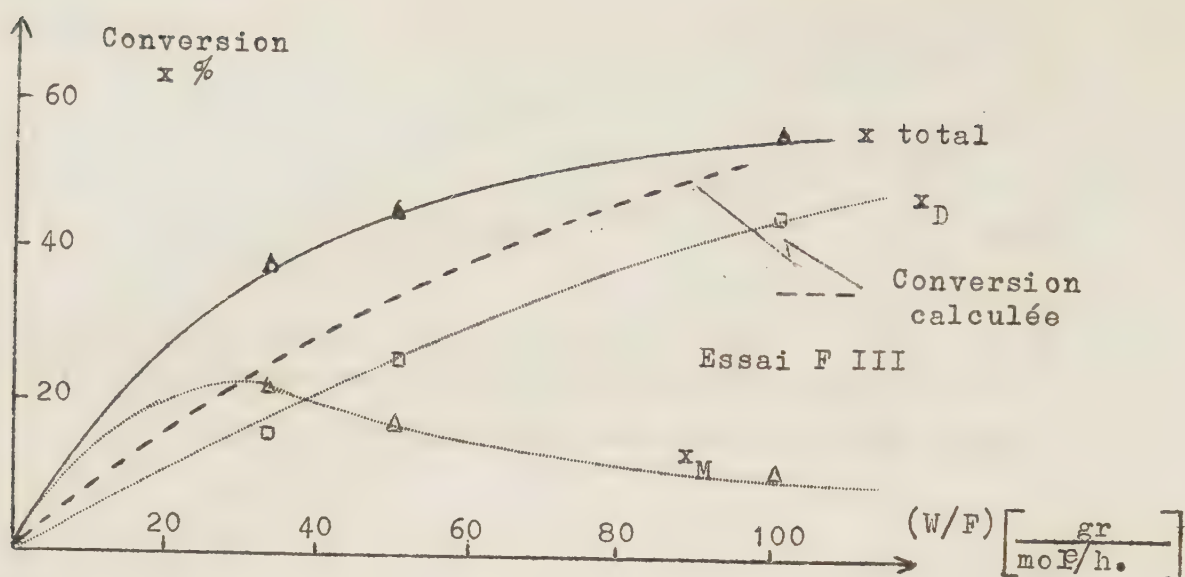


Figure 41 - Essais F III et F IV. Comparaison entre conversion mesurée et conversion calculée.

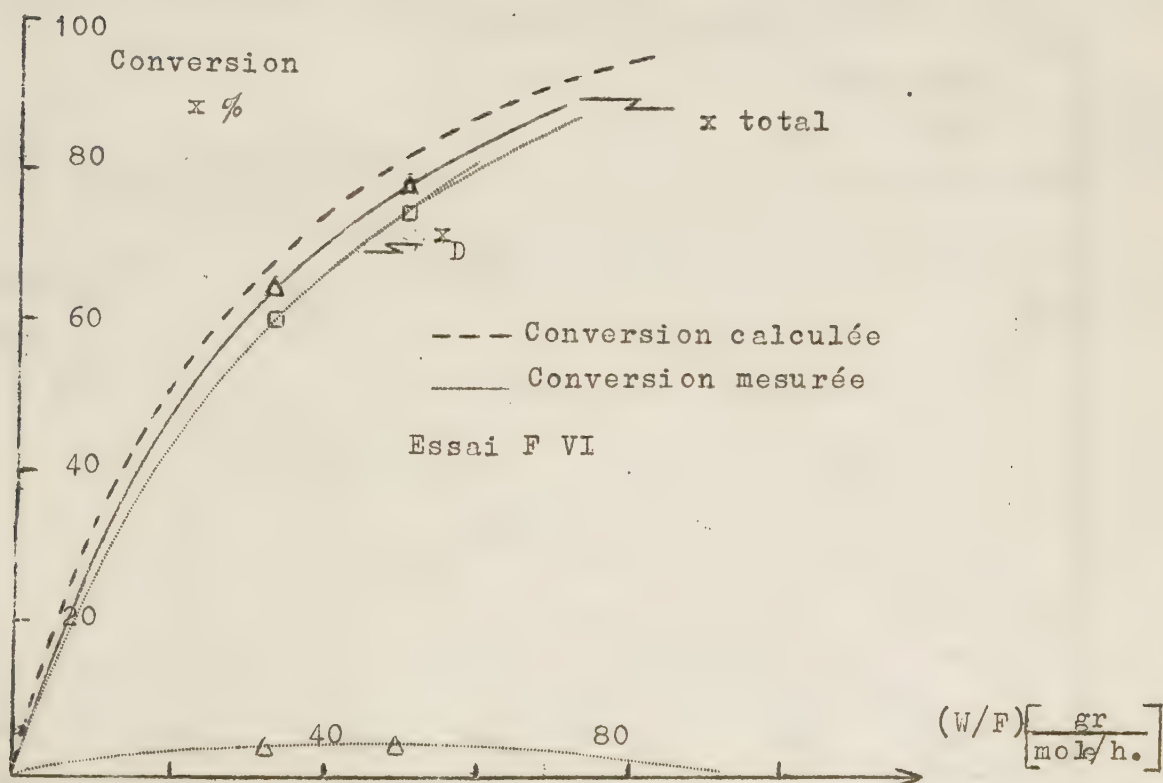
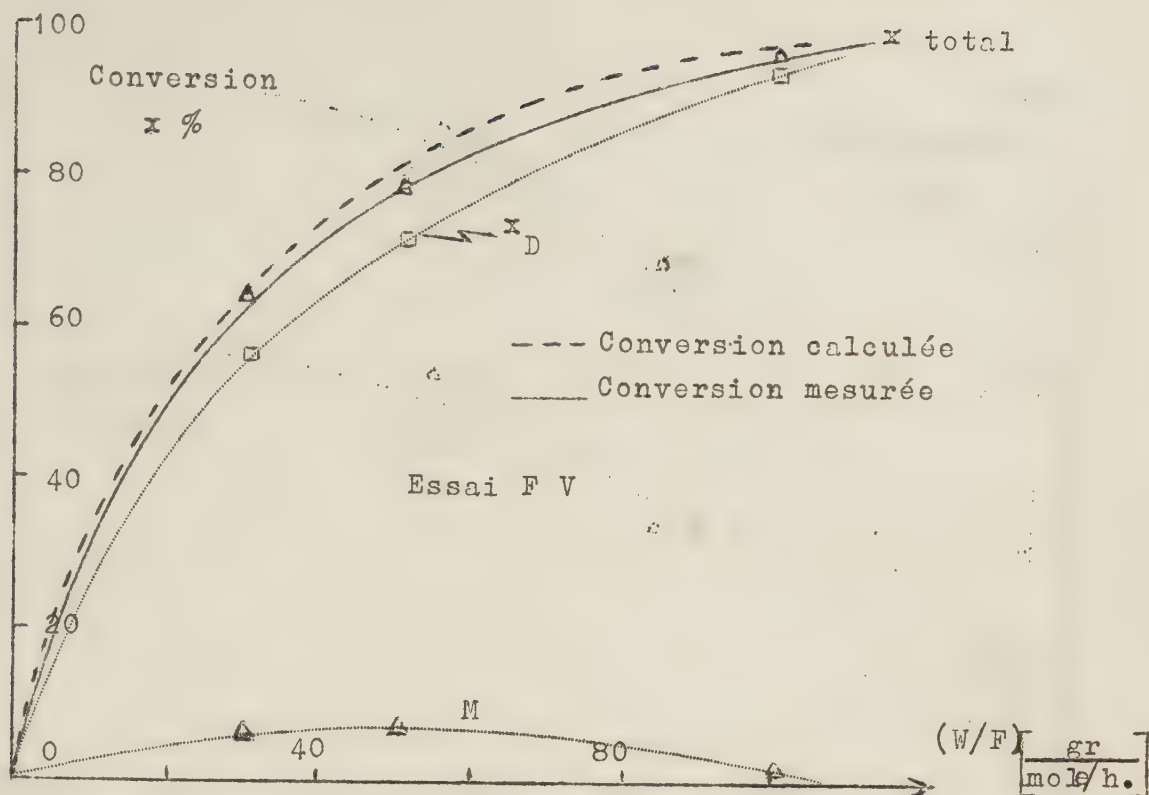


Figure 42 - Essai F V et F VI - Comparaison entre conversion mesurée et conversion calculée.

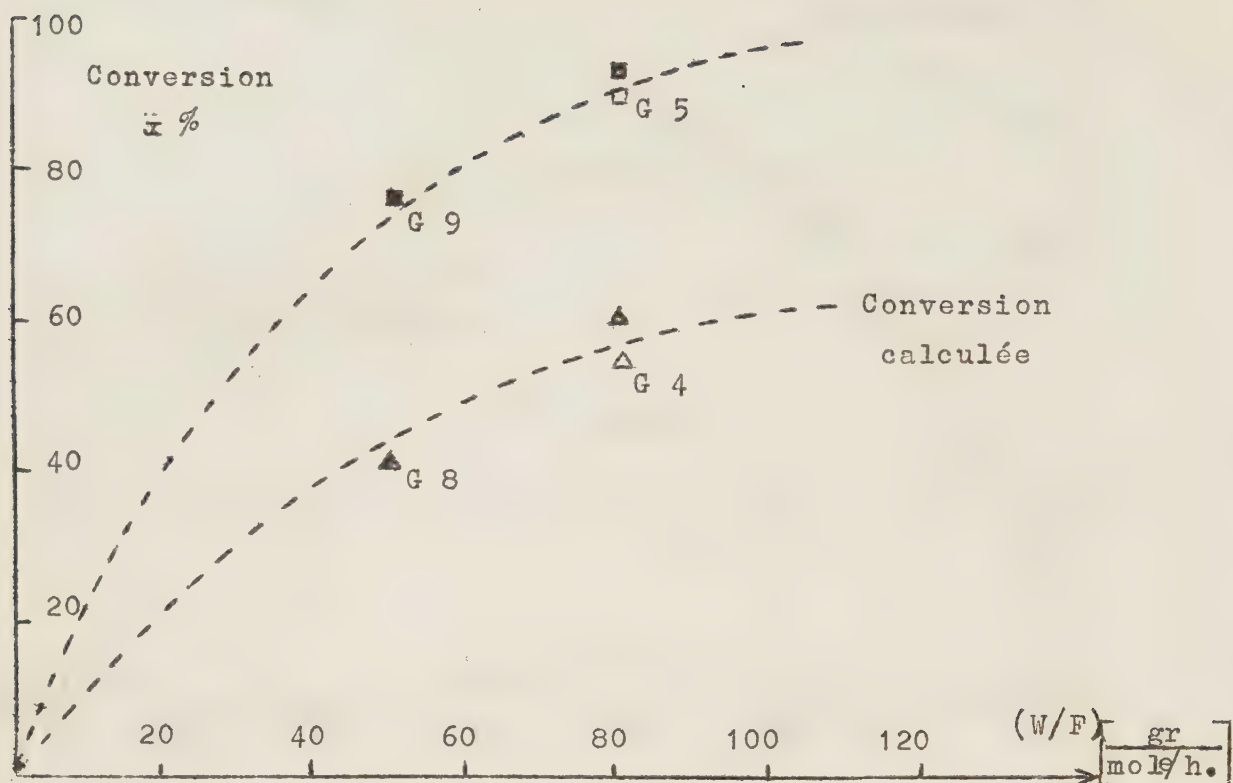


Figure 43 - Série G - Comparaison entre conversion mesurée et conversion calculée

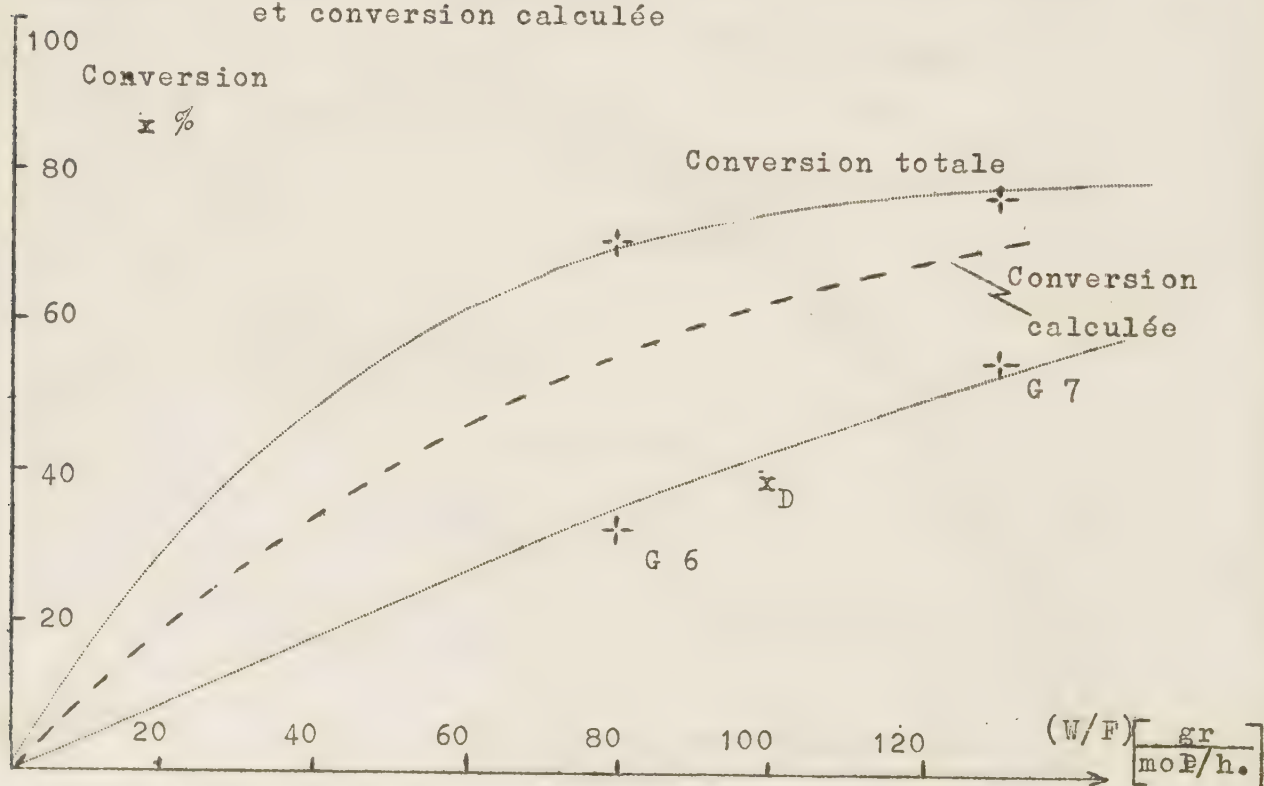


Figure 44a - Série G - Comparaison entre conversion mesurée et conversion calculée.

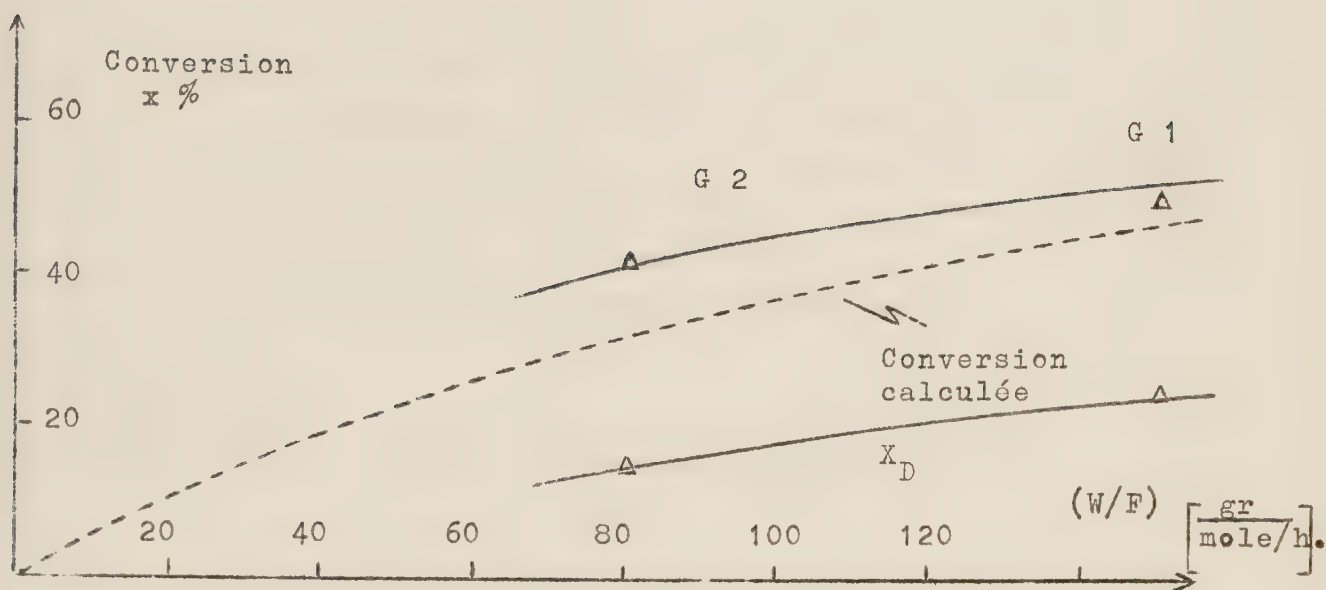


Figure 44 b - Série G. Comparaison entre conversion mesurée et conversion calculée.

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	1
<u>Chapître I</u> - Généralités sur l'oxychloruration et sur la cinétique en phase hétérogène.....	4
A. - Recherches antérieures sur les procédés d'oxychloruration.....	4
B. - Rappel sur la cinétique des réactions catalytiques en phase hétérogène.....	8
1 - Déroulement d'une réaction catalytique...	8
2 - Diagramme conversion-facteur temps.....	9
3 - Réacteur différentiel et intégral.....	10
4 - Détermination de l'influence de la diffusion externe.....	11
5 - Diffusion dans les pores.....	12
6 - Détermination des températures à la surface du catalyseur.....	13
<u>Chapître II</u> - L'oxychloruration du propylène : données thermodynamiques et conduite des essais.....	14
A - Stoechiométrie des réactions.....	14
B - Données thermodynamiques.....	18
1 - Calcul des constantes d'équilibre.....	18
2 - Détermination des enthalpies de réaction.	22
3 - Calcul des chaleurs spécifiques.....	22
C - Propriétés diverses des réactifs et des produits.....	24
D - Partie expérimentale.....	25
1 - Description de l'appareillage.....	25
2 - Le catalyseur et ses propriétés.....	27
3 - Conduite des essais.....	30
4 - Analyse de la phase organique.....	31
5 - Dépouillement des résultats.....	33
6 - Vue d'ensemble sur le programme des essais	33

<u>Chapitre III</u> - Résultats des essais.....	35
A - Série A. Essais préliminaires.....	35
1 - Addition directe de l'acide chlorhydrique	35
2 - Fixation de chlore sur la double liaison	36
3 - Combustion du propylène.....	36
4 - Comportement du catalyseur.....	36
B - Série B. Essais réalisés en vue d'obtenir une meilleure isothermie.....	37
1 - Conditions des expériences.....	37
2 - Résultats de la série B.....	38
C - Série C. Influence du facteur température sur les conversions.....	40
1 - Conditions des expériences de la série C.	40
2 - Résultats de la série C.....	41
3 - Isothermie de la réaction.....	43
4 - Activité du catalyseur.....	43
5 - Diagramme de conversion totale.....	43
6 - Combustion du propylène.....	44
7 - Composition de la phase organique.....	45
8 - Diagramme de vitesse de la réaction principale.....	47
9 - Energie d'activation de la réaction principale.....	49
D - Série D. Influence de la diffusion externe..	50
1 - Expression mathématique de l'influence de la diffusion externe sur la vitesse de réaction.....	51
2 - Diffusion dans les pores.....	58
3 - Détermination de la température à la surface du catalyseur.....	59
E - Série E. Influence de l'excès d'air sur les conversions.....	62
1 - Isothermie de la réaction.....	64
2 - Activité du catalyseur. Diagrammes de conversion.....	65
3 - Combustion du propylène.....	66
4 - Composition de la phase organique.....	67

F - Série F. Influence de l'excès de propylène sur les conversions.....	67
1 - Activité du catalyseur.....	67
2 - Diagrammes de conversion.....	68
3 - Composition de la phase organique.....	69
4 - Vitesse de conversion de l'acide chlorhydrique.....	69
 <u>Chapître IV</u> - Recherche et application d'une formule empirique de la vitesse de réaction....	72
A - Recherche d'une formule.....	72
1 - Détermination des coefficients.....	74
2 - Influence de la température.....	76
3 - Limite d'application de la formule.....	77
B - Vérification de la formule de vitesse.....	77
1 - Application de cette formule aux séries E et F.....	78
2 - Baisse d'activité du catalyseur.....	78
3 - Application de la formule de vitesse à la série C.....	79
4 - Vérification de la formule pour les essais F III, F IV, F V et F VI.....	79
5 - Série G. Influence de l'oxygène pur comme agent oxydant sur les conversions..	82
6 - Application d'une telle formule de vitesse	84
 <u>Conclusions générales</u>	86
 <u>Bibliographie</u>	90

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA
FACULTE

LES TAMIS MOLECULAIRES

Vu :

Les Membres du Jury,

M. R. PARIS
J. COLONGE
J. MERLIN
K. SCHOENEMANN

VU et APPROUVE :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 14 Février 1963

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

